

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia

Núcleo de Pós-graduação em Física

A Influência de Precursores Orgânicos Sobre as
Propriedades Estruturais e Magnéticas de
Nanopartículas de CoFe_2O_4

Pablo Pedreira Pedra

São Cristóvão

2016

Pablo Pedreira Pedra

A Influência de Precursores Orgânicos Sobre as
Propriedades Estruturais e Magnéticas de
Nanopartículas de CoFe_2O_4

Tese de doutorado apresentada ao Núcleo de Pós
– Graduação em Física da Universidade Federal
de Sergipe como requisito parcial para obtenção
do título de Doutor em Física.

Orientador: Dr. Cristiano Teles de Meneses

São Cristóvão

2016

FOLHA

AGRADECIMENTOS

Foram muitos os que me ajudaram a concluir este trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Ao Professor Dr. Cristiano Teles de Meneses pelo imenso apoio durante todo o desenvolvimento dessa tese, pela sua preocupação com a minha formação profissional, pela amizade e principalmente pela paciência, sem a qual este trabalho não se realizaria.

A minha esposa Priscila e aos meus filhos Pedro Henrick e Patricia Thalyta, que em todo momento teve a paciência de estar ao meu lado me apoiando nos momentos mais difíceis.

A todos os meus familiares, pelo imenso apoio, companheirismo e carinho que sempre me dedicaram durante todo o período do doutorado, sem o qual este trabalho não se realizaria.

Aos grandes amigos do doutorado em Física, grandes parceiros em vários momentos bons e ruins, dessa forma vocês me deram mostra de amizade e companheirismo.

Aos amigos do Grupo de Pesquisa em Materiais (GPMat) Ana Carla, Cristiane, Edielma, Erilaine, Fernanda, Prof. Gerivaldo, Jônathas, Jorge Filho, Prof^a. Juliana, Marluce, Samuel e outros.

A Karol Moura e Rodrigo Lima pelas medidas de magnetização e microscopia.

Ao secretário Álvaro e todos os professores da Pós-Graduação em Física da UFS, pelo apoio, pela amizade conquistada e por contribuírem de forma direta ou indiretamente para minha formação acadêmica.

Ao LNLS e CMNano pelos os auxílios financeiros e acesso às estações experimentais da XAS.

A FAPITEC pelo suporte financeiro.

“Se fui capaz de ver mais longe, é porque me apoiei em ombros de gigantes”.

Isaac Newton

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo sobre a influência do uso de dois precursores orgânicos, sacarose e glicerina, no processo de obtenção de nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) pelo método de co-precipitação. As amostras foram estudadas através de diferentes técnicas de caracterização estrutural e magnética. As medidas de difração de raios X associadas às análises de refinamento Rietveld confirmaram que todas as amostras obtidas com e sem a adição de precursores orgânicos têm única fase identificadas em um sistema cristalino cúbico pertencente ao grupo de espaço $Fd\bar{3}m$. O tamanho médio de cristalito estimado pela equação de Scherrer, usando a largura a meia altura dos picos de difração, mostra que para as amostras sintetizadas sem e com concentração de $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de glicerina e de sacarose revelaram valores aproximadamente iguais a 14(2), 8(1) e 5(1) nm, respectivamente. As análises das curvas de Williamson-Hall mostram que ambos os precursores orgânicos utilizados neste trabalho influenciam na homogeneidade das amostras. As análises de microscopia eletrônica de transmissão indicam que a incorporação de sacarose durante o processo de síntese desses materiais reduz o tamanho médio do cristalito, assim como, induz um estreitamento na distribuição de tamanho, além de alterar a morfologia das amostras. Medidas de absorção de raios X realizadas nas bordas K do Co e Fe nas amostras sintetizadas com sacarose e glicerina apresentam uma baixa variação da densidade de estado desocupados no subnível p, no entanto revela um aumento na distância interatômica entre o átomo absorvedor e o espalhador. Medidas de magnetização como uma função da temperatura mostram uma diminuição na temperatura de bloqueio na amostra obtida com adição de sacarose, assim como, um comportamento superparamagnético à temperatura ambiente na amostra obtida com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose.

Palavras Chaves: Nanopartículas, CoFe_2O_4 , Co-precipitação, Magnetização, Absorção de raios X.

ABSTRACT

In this work we studied the dependence of two organic precursors, sucrose and glycerin, in the process to obtain CoFe_2O_4 nanoparticles by co-precipitation method. The samples were studied by different techniques of structural and magnetic characterization. X-ray diffraction Measurements associated with the Rietveld refinement analysis confirm that all samples obtained with and without the addition of organic precursors have a single phase identified in a cubic crystalline system belonging to the space group $Fd\bar{3}m$. The average crystallite size calculated by Scherrer's equation using the full width at half maximum (FWHM) for the samples synthesized without and with concentration of 0.020 mol.L^{-1} of glycerin and sucrose showed values approximately equal to 14(2), 8(1) and 5(1) nm, respectively. The Williamson-Hall curves show that both organic precursors used in this work influence on the homogeneity of the samples. Transmission electron microscopy analysis indicates that the inclusion of sucrose during the process of synthesis of these materials reduces the average size of the crystallite, it induces a narrowing in the size distribution and change in the particles shape. The X-ray absorption measurements performed in the Co and Fe K-edge of samples synthesized with sucrose and glycerin show a low variation in the density of unoccupied state in the p sublevel however reveal an increase in the interatomic distances between the absorber and the scattering atoms. Magnetization measurements as a function of temperature show a decrease in the blocking temperature (T_B) even as a superparamagnetic behavior at room temperature for sample with 0.020 mol.L^{-1} of sucrose.

Keywords: Nanoparticles, CoFe_2O_4 , Co-precipitation, Magnetization, X-ray absorption

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1.1: Representação gráfica da estrutura cristalina do tipo espinélio e seus respectivos sítios..... | 18 |
| Figura 1.2: Representação dos orbitais p e d envolvidos na interação de supertroca..... | 18 |
| Figura 2.1: Espectro de raios X em função do comprimento de onda..... | 25 |
| Figura 2.2: Esquema da órbita utilizada na produção de radiação síncrotron..... | 27 |
| Figura 2.3: Difração de raios X por um cristal do ponto de vista de Bragg..... | 29 |
| Figura 2.4: Ilustração da esfera de Ewald para um plano hkl em condição de difração..... | 31 |
| Figura 2.5: Ilustração gráfica da absorção de raios X no modo transmissão..... | 38 |
| Figura 2.6: Ilustração do sinal XAFS como função da energia dos fótons incidentes..... | 38 |
| Figura 2.7: Representação do retroespalhamento dos fotoelétrons se propagando como uma onda esférica pelos átomos vizinhos..... | 40 |
| Figura 2.8: Ilustração dos potenciais atômicos com aproximação a geometria muffin-tin..... | 42 |
| Figura 2.9: Representação do ordenamento diamagnético usando o modelo vetorial para o átomo..... | 45 |
| Figura 2.10: Representação do ordenamento paramagnético usando o modelo vetorial para o átomo..... | 48 |
| Figura 2.11: Influência do campo magnético externo sobre os momentos magnéticos dos íons..... | 49 |
| Figura 2.12: Representação do ordenamento ferromagnético usando o modelo vetorial para o átomo..... | 51 |
| Figura 2.13: Curva de magnetização em função do campo externo aplicado de um material ferromagnético..... | 52 |
| Figura 2.14: Representação do ordenamento antiferromagnético usando o modelo vetorial para o átomo..... | 54 |

| | |
|--|----|
| Figura 2.15: Representação do ordenamento ferrimagnético usando o modelo vetorial para o átomo..... | 56 |
| Figura 2.16: Dependência da magnetização com o campo magnético H , aplicado ao longo de diferentes direções cristalinas do monocristal de a) Fe e b) Co..... | 58 |
| Figura 2.17: Amostra de forma elipsoidal com magnetização ao longo de uma direção que forma um ângulo θ com o eixo maior..... | 60 |
| Figura 2.18: Partícula elipsoidal com o eixo fácil fazendo um ângulo θ com o momento magnético e um ângulo α com a direção do campo magnético..... | 63 |
| Figura 2.19: Curvas de magnetização em função do campo externo usando o modelo de Stoner-Wohlfarth para diferentes valores de ângulos α | 63 |
| Figura 2.20: Representação esquemática dos níveis de energia de uma nanopartícula de volume V que possui uma anisotropia uniaxial com constante de anisotropia efetiva K_{ef} | 65 |
| Figura 2.21: Exemplos de curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado (a) para um material no estado bloqueado e (b) para um material em regime superparamagnético..... | 67 |
| Figura 2.22: Ilustração gráfica dos níveis de energia de uma nanopartícula de volume V e constante de anisotropia uniaxial K na presença de um campo magnético externo..... | 68 |
| Figura 3.1: Fluxograma utilizado no processo de síntese das amostras de CoFe_2O_4 obtidas neste trabalho..... | 70 |
| Figura 3.2: Estrutura molecular da sacarose..... | 70 |
| Figura 3.3: Estrutura molecular da glicerina..... | 71 |
| Figura 4.1: Medidas de (a) DSC e (b) TG dos precursores de CoFe_2O_4 sintetizados sem e com a adição de diferentes precursores orgânicos. | 78 |
| Figura 4.2: Padrões de DRX da série de amostra de CoFe_2O_4 calcinado em diferentes temperaturas por 5 h. Os índices de Miller (hkl) indicam os planos cristalino do CoFe_2O_4 na forma massiva reportado por Yunus e colaboradores | 79 |
| Figura 4.3: Padrões de DRX da série de amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com diferentes concentrações de (a) glicerina e (b) sacarose, todas calcinadas a uma temperatura de 250°C | |

por 5 h. Os índices de Miller (hkl) indicam os planos cristalinos da ferrita de cobalto na forma massiva reportado por Yunus e colaboradores.....81

Figura 4.4: Padrões de DRX das nanopartículas de CoFe_2O_4 (a) pura e sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de (b) glicerina e (c) sacarose, todas calcinadas a uma temperatura de 250°C por 5 h. Os índices de Miller (hkl) indicam os planos cristalinos da ferrita de cobalto na forma massiva reportado por Yunus e colaboradores82

Figura 4.5: Tamanho do cristalito em função da concentração dos precursores orgânicos inserido no processo de síntese da série de nanopartículas de CoFe_2O_4 calcinadas em 250°C por 5 h. O detalhe mostra da variação do tamanho médio do cristalito da série de nanopartículas de CoFe_2O_4 pura e calcinadas em diferentes temperatura.....83

Figura 4.6: Curvas de Williamson-Hall da série de amostras de CoFe_2O_4 obtidas sem adição de agente quelante e calcinadas em diferentes temperaturas durante 5 h. As linhas sólidas são apenas uma guia para os olhos.....85

Figura 4.7: Curvas de Williamson-Hall da série de amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com (a) $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$, (b) $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$, (c) $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$ e (d) $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de glicerina e calcinadas em 250°C por 5 h.....87

Figura 4.8: Curvas de Williamson-Hall da série de amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com (a) $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$, (b) $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$, (c) $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$ e (d) $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose e calcinadas em 250°C por 5 h.....88

Figura 4.9: Imagens de MEV das nanopartículas de CoFe_2O_4 calcinadas em 200°C e obtidas (a) sem adição de agente quelante, com adição de $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de (c) sacarose e (e) glicerina e calcinadas em 400°C e obtidas (b) sem adição de agente quelante, com adição de $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de (d) sacarose e (f) glicerina.90

Figura 4.10: Imagens de MET das amostras de CoFe_2O_4 (a) pura e sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de (b) sacarose e (c) glicerina. O detalhe superior esquerdo mostra uma nanopartícula isolada de cada amostra. Histograma obtidos das imagens de MET das amostras de CoFe_2O_4 (d) pura e sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de (e) sacarose e (f) glicerina.91

Figura 4.11: Espectros de absorção de raios X nas bordas K do (a) cobalto e (b) ferro na amostra de CoFe_2O_4 pura e das amostras padrões de óxidos de ferro e cobalto.....93

| | |
|---|-----|
| Figura 4.12: Espectros de absorção de raios X, região XANES, coletado na borda K do Fe, para as amostras pura e sintetizadas com diferentes concentrações de (a) glicerina e (c) sacarose. Transformada de Fourier da região EXAFS da amostra sintetizada com (b) glicerina e (d) sacarose. | 95 |
| Figura 4.13: Ajustes das transformadas de Fourier dos espectros de absorção de raios X obtidos na borda K do Fe das amostras de CoFe_2O_4 pura e sintetizados com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de precursor orgânico..... | 97 |
| Figura 4.14: Espectros de absorção de raios X, região XANES, coletado na borda K do Co, para as amostras pura e sintetizadas com diferentes concentrações de (a) glicerina e (c) sacarose. Transformada de Fourier da região EXAFS da amostra sintetizada com (b) glicerina e (d) sacarose..... | 99 |
| Figura 4.15: Curvas de magnetização em função da temperatura da série de amostras de CoFe_2O_4 sintetizada com diferentes concentrações de (a) glicerina e (b) sacarose. Todas as medidas foram obtidas no modo ZFC-FC usando um campo magnético externo de 100 Oe..... | 101 |
| Figura 4.16: Função de distribuição da temperatura de bloqueio da amostra de CoFe_2O_4 sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose e calcinada em 250°C por 5 h. | 103 |
| Figura 4.17: Curvas de magnetização em função do campo aplicado, obtidas a temperatura ambiente, da série de amostra de CoFe_2O_4 pura, sintetizadas em diferentes temperaturas por 5 h..... | 105 |
| Figura 4.18: Curvas de magnetização em função do campo magnético, obtidas a temperatura ambiente, da série de amostra de CoFe_2O_4 sintetizadas com diferentes concentrações de (a) glicerina e (b) sacarose e calcinadas em 250°C por 5 h..... | 106 |
| Figura 4.19: Comparação das curvas de magnetização em função do campo magnético, obtidas a temperatura ambiente, da série de amostra de CoFe_2O_4 pura e sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de glicerina e sacarose. | 107 |
| Figura 4.20: Curvas de magnetização em função do campo magnético, obtidas em diferentes temperaturas, da amostra de CoFe_2O_4 sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de (a) sacarose e (b) glicerina, todas calcinada em 250°C por 5 h..... | 109 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.21: Ajustes das curvas de magnetização versus campo aplicado em $T = 300$ K para a série de amostras de $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$) sintetizada com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose e calcinada em 250°C por 5 h..... | 111 |
| Figura 4.22: Curva de magnetização em função da temperatura da série de amostras de CoFe_2O_4 sintetizada com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de agente quelantes e diluídas em parafina. O detalhe ilustra o perfil da função de distribuição de temperatura de bloqueio da amostra sintetizada com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose diluída em parafina..... | 113 |
| Figura 4.23: Curvas de magnetização em função do campo magnético, obtidas em diferentes temperaturas, das amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de (a) sacarose e (b) glicerina e diluídas em parafina, todas calcinada em 250°C por 5 h. | 114 |
| Figura 4.24: Curva de magnetização em função da temperatura da série de amostras de CoFe_2O_4 sintetizada com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de agente quelantes e recoberta com diferentes concentrações de Ag. O detalhe ilustra o perfil da função de distribuição de temperatura de bloqueio dessas amostras..... | 117 |
| Figura 4.25: Curvas de magnetização em função da temperatura, obtidas no modo ZFC-FC sob ação de um campo magnético externo de 100 Oe, da série de amostras de $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1 - 0,5$) sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose a 250°C por 5 h. O detalhe ilustra a variação da temperatura média de bloqueio como função da inserção de íons de Mg..... | 118 |
| Figura 4.26: Curvas de magnetização em função do campo magnético, obtidas em 2 k, da série de amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose e dopadas com diferentes concentrações de Mg, todas calcinada em 250°C por 5 h..... | 120 |
| Figura 4.27: variação térmica da (a) razão $R = M_r/M_s$ e (b) campo coercivo para as amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de precursor orgânico e calcinadas em 250°C por 5 h..... | 121 |
| Figura 4.28: Curvas de magnetização em função do campo magnético, obtidas em temperatura ambiente, da série de amostras de $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$) sintetizada com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose e calcinada em 250°C por 5 h..... | 122 |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO 1 | 15 |
| INTRODUÇÃO | 15 |
| CAPÍTULO 2 | 23 |
| FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 23 |
| 2.1 Propriedades Raios X | 23 |
| 2.1.1 Produção dos Raios X | 24 |
| 2.2 Difração de Raios X | 26 |
| 2.2 Princípios do Método Rietveld de Refinamento | 30 |
| 2.2.1 Função Perfil. | 32 |
| 2.2.1 Indicadores de Qualidade. | 33 |
| 2.2.1 Determinação do Tamanho do Cristalito Pela Técnica de DRX | 34 |
| 2.3 Espectroscopia de Absorção de Raios X | 35 |
| 2.3.1 Região de Pré-borda | 37 |
| 2.3.2 Região XANES | 38 |
| 2.3.3 EXAFS | 39 |
| 2.4 Propriedades dos Materiais Magnéticos | 41 |
| 2.4.1 Aspectos Históricos | 41 |
| 2.4.2 Conceitos Fundamentais | 42 |
| 2.5 Tipos de Materiais Magnéticos | 44 |
| 2.5.1 Diamagnetismo | 44 |
| 2.5.2 Paramagnetismo | 47 |
| 2.5.3 Ferromagnetismo | 50 |
| 2.5.4 Antiferromagnetismo | 53 |
| 2.5.5 Ferrimagnetismo | 54 |
| 2.6 Anisotropias Magnéticas | 56 |
| 2.6.1 Anisotropia Magnetocristalina | 57 |
| 2.6.2 Anisotropia de Forma | 59 |
| 2.6.3 Anisotropia de Superfície | 60 |
| 2.7 Superparamagnetismo | 60 |
| 2.7.1 Modelo de Stoner-Wolhfarth | 61 |
| 2.7.2 Relaxação Magnética | 63 |

| | |
|--|-----|
| 2.7.3 Rotação de partículas em $T \neq 0$ | 67 |
| CAPÍTULO 3 | 69 |
| MATERIAIS E MÉTODOS | 69 |
| 3.1 Informações sobre a síntese das amostras | 69 |
| 3.1.1 Síntese da amostra de CoFe_2O_4 pura | 71 |
| 3.1.2 Síntese das amostras de CoFe_2O_4 com precursores orgânico | 72 |
| 3.1.3 Síntese das amostras de CoFe_2O_4 dopadas com Mg | 72 |
| 3.2 Caracterização estrutural | 73 |
| 3.2.1 Difração de raios X convencional | 73 |
| 3.3 Microscopia | 73 |
| 3.4 Absorção de raios X | 74 |
| 3.5 Caracterização magnética | 74 |
| CAPÍTULO 4 | 76 |
| RESULTADOS E DISCUSSÕES | 76 |
| 4.1 Caracterização Estrutural | 76 |
| 4.2 Caracterização Magnética | 99 |
| 4.2.1 Amostras de CoFe_2O_4 diluição em parafina | 111 |
| 4.2.2 Amostras de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag$ | 114 |
| 4.2.3 Amostras de CoFe_2O_4 dopadas com Mg | 116 |
| CAPÍTULO 5 | 123 |
| CONCLUSÕES | 123 |
| REFERÊNCIAS | 126 |
| APÊNDICE A | 134 |
| APÊNDICE B | 135 |

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Atualmente, o termo nanoestruturado tem sido amplamente utilizado para definir materiais policristalinos de fase única ou multifásicos que possuem tamanho de cristalito na escala de 1 a 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), no entanto, para alguns pesquisadores a real denominação de nanoestruturado deve ser aplicada somente a materiais que apresentam estrutura cristalina reduzida e com tamanho característico, em pelo menos uma de suas direções, da ordem de poucos nanômetros, isto é, tamanhos compreendidos basicamente entre 1 – 10 nm [1,2].

Embora não existe um consenso universal a respeito da definição deste tema, a comunidade científica concorda que conforme o volume de uma partícula massiva (*bulk*) vai sendo reduzida, a quantidade de átomos que se encontra na superfície aumenta consideravelmente em relação a região central e, conseqüentemente, proporciona a esses materiais propriedades físico-químicas superiores a dos mesmos materiais obtidos na forma massiva. Do ponto de vista quântico, a variedade de processos físicos e químicos existentes nessas regiões, bem como na sua interface, pode está diretamente correlacionado a descontinuidade na função de onda dos elétrons existente entre a região central e da superfície [3]. Este fenômeno torna os materiais nanoestruturados metaestáveis e conseqüentemente suas estruturas e propriedades são altamente dependentes das propriedades físicas que eles possuem, como por exemplo, o tamanho, a morfologia, distribuição de tamanho, dentre outros [1,2].

A Física da Matéria Condensada, em especial, tem promovido intensas pesquisas teóricas e experimentais para compreender os mecanismos que regem as propriedades físico-químicas de vários materiais. O interesse na compreensão e controle dos mecanismos que regem a organização e as propriedades dos materiais magnéticos, por

exemplo, tem desempenhado um papel fundamental na Física Moderna [4,5]. Somente nestas últimas décadas, grandes esforços têm sido realizados entre a comunidade científica para entender os fenômenos físicos presentes em sistemas magnéticos na forma nanoestruturada, pois observa-se nestes materiais relevantes mudanças nas propriedades magnéticas quando comparados com os mesmos materiais obtidos na forma massiva [6].

O interesse em estudar os aspectos novos e fundamentais presentes em materiais magnéticos nanoestruturados faz com que essa classe se torne mais atraente não só do ponto de vista científico, mais também do tecnológico. As ferritas com estrutura espinélio (AFe_2O_4 , $A = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) na forma nanoestruturada, por exemplo, têm sido alvo de intensas investigações teóricas e experimentais devido às suas notáveis propriedades magnéticas, assim como suas diversas aplicações tecnológicas, tais como: sensores, mídia de gravação magnética, realce de imagem por ressonância magnética, catálise e entrega de drogas magneticamente guiada, dentre outras [7-9].

Dentre essa família de ferritas, a ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$), em especial, tem sido amplamente investigada devido às suas propriedades estruturais e magnéticas. Do ponto de vista estrutural, o interesse nestes materiais deve-se ao fato da ferrita cristalizar numa estrutura espinélio e possuir um fator de empacotamento igual a 8, que lhe confere a possibilidade de possuir 56 íons por célula unitária [10]. No caso específico de uma estrutura espinélio normal, os íons estão distribuídos na célula unitária de tal modo que podem ser representados pela fórmula geral AB_2O_4 onde as ocupações catiônicas dos sítios A, também denominado de sítio tetraédrico, os íons metálicos divalentes estão localizados no centro de um tetraedro com os átomos de oxigênios em seus vértices, conforme pode ser visualizado na Figura 1.1. O outro sítio, denominado de sítio octaédrico ou simplesmente sítio B, os cátions trivalentes estão localizados no centro de um octaedro com átomos de oxigênios ao seu redor (Figura 1.1) [11].

As estruturas espinélio podem ser encontradas em outras duas formas, inversa e mista e são assim nomeadas de acordo com a distribuição catiônica nos sítios A e B. A distribuição catiônica da ferrita com estrutura espinélio do tipo inverso é caracterizada dessa forma por causa dos íons divalentes ocuparem os sítios B e os íons trivalentes serem igualmente distribuídos entre os sítios A e B. Já no caso específico de uma distribuição do tipo espinélio mista, a distribuição pode ser descrita pela fórmula química $(Co_xFe_{1-x})[Co_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$, onde () e [] denotam os sítios tetraédrico e octaédrico, respectivamente [12].

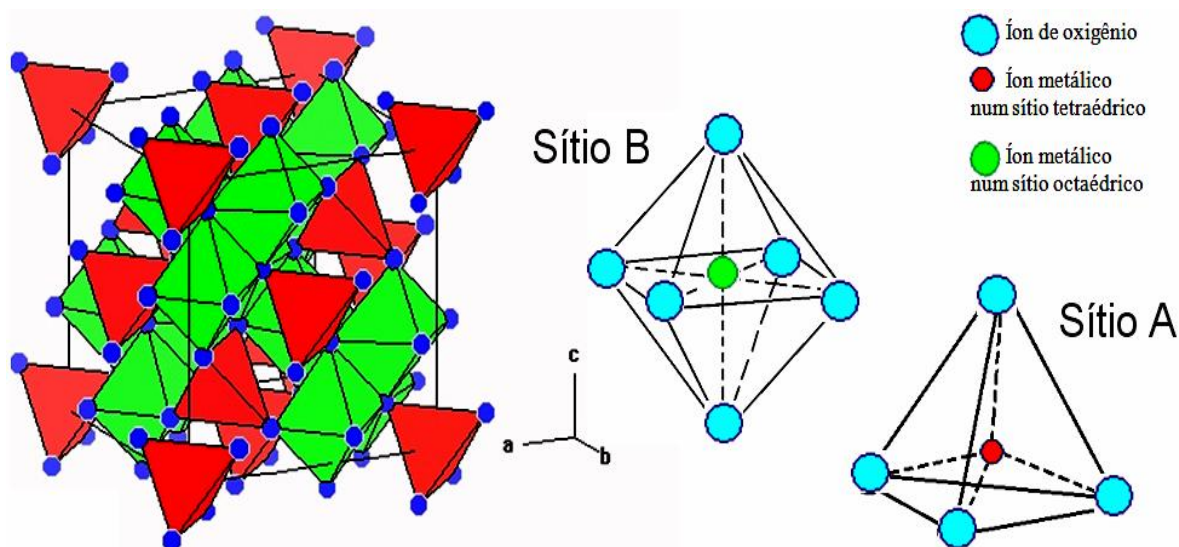


Figura 1.1: Representação gráfica da estrutura cristalina do tipo espinélio e seus respectivos sítios.

Do ponto de vista magnético, o interesse no estudo da CoFe_2O_4 está correlacionado a sua alta anisotropia magnetocristalina, alta coercividade e magnetização de saturação moderada, essas características as tomam ideais para o desenvolvimento de novos dispositivos [13,14]. As interações magnéticas presentes na ferrita de cobalto são provenientes da repulsão eletrônica dos elétrons e podem ser compreendidas através as sobreposições das funções de onda dos elétrons que orbitam os subníveis $3d_{x^2-y^2}$ dos íons metálicos (cátions) com os subníveis $2p_x^\sigma$ dos oxigênios (ânions), conforme pode ser visualizado na Figura 1.2 [15].

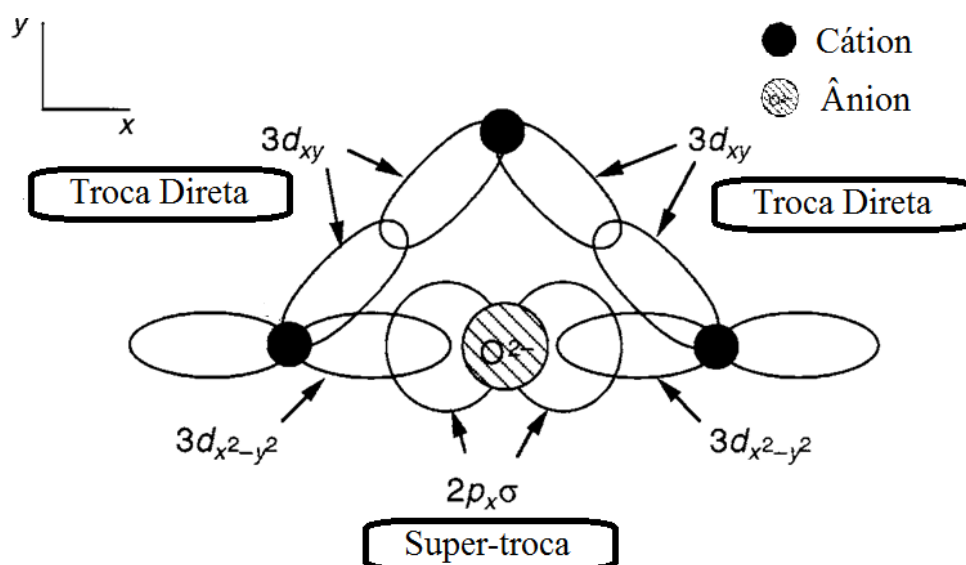


Figura 1.2: Representação dos orbitais p e d envolvidos na interação de supertroca [15].

A energia envolvida na interação entre os spins associados aos elétrons depende das suas orientações relativas (\hat{S}), e sua expressão matemática foi proposta pelo físico Heisenberg em 1928 como sendo:

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (1.1)$$

onde J_{ij} é uma integral particular denominada de constante de troca entre os spins \hat{S} situados nas posições i e j da rede cristalina que depende da distribuição catiônica das sub-redes tetraédricas (A) e octaédricas (B) [11].

No caso particular da CoFe_2O_4 , as constantes de troca J_{AA} , J_{AB} e J_{BB} são geralmente quase todas negativas, sendo a interação magnética A-B usualmente mais forte que as interações B-B e A-A [11]. Desse modo, os momentos magnéticos dos íons pertencentes à sub-rede A encontram-se orientados de forma paralela com os dos demais vizinhos, e de forma antiparalela aos momentos atômicos da sub-rede B, proporcionando um comportamento magnético resultante do tipo ferrimagnético devido à diferença entre os valores de spin dos átomos nas sub-redes A e B. Na forma massiva, a ferrita de cobalto exibe uma larga histerese magnética abaixo da temperatura de Curie (T_C) aproximadamente igual a 793 K [12-14].

Os processos síntese deste composto na forma de nanoestrutura, com morfologia uniformes, tamanho reduzido e estreita distribuição de tamanhos ainda representa uma das etapas mais desafiadora a ser contornada, pois os processos físico-químicos envolvidos na formação das nanopartículas de CoFe_2O_4 são complexos e consequentemente a maioria de suas propriedades estruturais e magnéticas, por exemplo, tornam-se altamente dependentes do processo de preparação [16-18].

Uma das etapas mais importantes na preparação dessas nanopartículas é a escolha adequada da metodologia de síntese, visto que já existem na literatura diversos trabalhos reportados que mostram comportamentos magnéticos dependentes da rota de síntese utilizada. Atualmente, duas rotas de baixo custo mais utilizada para sintetizar nanopartículas à base de óxidos nanoestruturados é através da co-precipitação ou por meio de processo hidrotérmico. No entanto, esses métodos apresentam algumas desvantagens para a CoFe_2O_4 , em específico. Recentemente Kim e colaboradores [16], reportaram um estudo sobre o processo de síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas CoFe_2O_4

preparados pelo método de co-precipitação com temperatura controlada e observaram que as variações nas temperaturas da solução aquosa, podem mudar significativamente as propriedades estruturais e magnéticas deste composto. Além desse trabalho, Wang e colaboradores [17], sintetizam nanopartículas de CoFe_2O_4 pelo método de co-precipitação a uma temperatura de 60 °C e, sem qualquer tratamento térmico subsequente, verificou que as propriedades magnéticas e estruturais das nanopartículas são altamente influenciadas pela ordem do procedimento de mistura, bem como da proporção $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ existente no precursor. Já Briceño e colaboradores [19], realizaram um estudo sobre a influência do pH da solução aquosa com os sais de partida sobre as propriedades magnéticas de nanopartículas CoFe_2O_4 preparadas pelo método da co-precipitação e observaram que a magnetização deste composto aumenta com o aumento do pH da solução aquosa. De acordo com o mesmo trabalho, este comportamento pode ser melhor controlado usando outros métodos de síntese, com por exemplo, o método de síntese hidrotérmica.

Já usando o método de síntese hidrotérmica, Li e colaboradores [20] sintetizaram nanopartículas de CoFe_2O_4 e afirmaram que as nanopartículas possuíam grande potencial para possíveis aplicações industriais, como por exemplo, no setor biomédico, pois as mesmas apresentavam uma estreita distribuição de tamanho, alta magnetização de saturação e comportamento superparamagnético em temperatura ambiente. Além disso, Gyergyeka e colaboradores [18], realizaram estudos comparativos entre as propriedades magnéticas e estruturais em nanopartículas de CoFe_2O_4 sintetizadas pelo método da co-precipitação e síntese hidrotérmica e mostram que as propriedades magnéticas das ferritas de cobalto sintetizadas pelo método da co-precipitação dependem não apenas das condições de síntese, como também de suas propriedades estruturais, como por exemplo, a distribuição dos íons de Co e Fe nos sítios tetraédricos e octaédricos.

De acordo com Vestal e colaboradores [21], o controle das propriedades magnéticas das nanopartículas de ferrita de cobalto torna-se difícil devido as fortes interações magnéticas existentes no material. De acordo com o mesmo trabalho, uma das principais formas de produzir partículas de CoFe_2O_4 com tamanhos nanométricos, com estreita distribuição de tamanho, alta magnetização de saturação e comportamento superparamagnético em temperatura ambiente é fazendo uso da adição de elementos surfactantes, como por exemplo, o ácido oleico. Para Veltal et al., a inserção de ácido oleico no processo de síntese da nanopartículas de CoFe_2O_4 favorece o aumento da

distância entre partículas e enfraquece as possíveis interações de supertroca existente entre os átomos situados nas superfícies da nanopartículas e os das partículas vizinhas, considerando no máximo a interações dipolar magnética entre elas.

De acordo com a literatura, até o ano de 2012 todos os trabalhos que comparavam as propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de CoFe_2O_4 relatavam uma superioridade do método de síntese hidrotermal em relação ao de co-precipitação. No entanto, os pesquisadores Souza e colaboradores [22], reportaram um estudos sobre o processo de síntese de nanopartículas de NiO e NiFe_2O_4 através de um método químico da co-precipitação modificado, que se baseia na utilização de sacarose como um agente quelante. De acordo com esse trabalho, a redução do tamanho de cristalito, bem como a uniformidade das amostras de NiO e da NiFe_2O_4 produzidas com a inserção de sacarose no processo de síntese, está diretamente correlacionada ao processo de nucleação para a formação das partículas, ou seja, os agentes quelantes criam poros como anéis tridimensionais para reduzir o contato entre as moléculas, diminuindo a difusão de partículas e evitando a sua coalescência [22].

Além desse resultado, os pesquisadores Lima e colaboradores [23], utilizaram-se dos princípios físico-químicos presentes no método químico da co-precipitação modificado reportado por Souza et al. e sintetizaram nanopartículas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ usando o método de co-precipitação, no entanto, fizeram uso de diferentes tipos e concentrações dos precursores orgânicos (sacarose e glicerina). Lima et al., mostraram através de medidas de difração de raios X, microscopia de transmissão eletrônica e técnicas de magnetização em função da temperatura e do campo aplicado que a forma, o tamanho e a distribuição de tamanho das nanopartículas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ podem ser controlados através da temperatura de síntese e da concentração dos precursor orgânico. Além disso, Lima e colaboradores [24] também reportaram num outro trabalho que a inserção da sacarose no processo de síntese de nanopartículas de Co_3O_4 também proporciona a formação de nanopartículas uniformes, com elevada redução no tamanho médio do cristalito e uma estreita distribuição de tamanho.

Em virtude dos estudos reportados por Souza et al. [22] e os Lima et al. [23,24] com nanopartículas de Co_3O_4 e de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ este trabalho apresenta um estudo da influência de precursores orgânicos (sacarose e glicerina) e dopantes sobre as propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de CoFe_2O_4 sintetizadas pelo método químico

da co-precipitação modificado. Desse modo, pretende-se estudar inicialmente a influência dos efeitos térmicos sobre as nanopartículas de CoFe_2O_4 sintetizadas pelo método da co-precipitação padrão e em seguida realizar o processo de síntese de nanopartículas de CoFe_2O_4 através da inserção de diferentes concentrações de sacarose e glicerina. Em outra etapa, será estudada a influência do dopante sobre as propriedades estruturais e magnéticas das amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com diferentes concentrações de precursores orgânicos. Por fim, foi aplicado um modelo magnético fisicamente fundamentado para extrair informações das propriedades físicas das amostras a partir dos dados experimentais.

Em todas as etapas, fez-se necessário o uso de várias técnicas experimentais para verificar as propriedades físicas inerentes a esse sistema, comparar e extrair informações através de simulações computacionais e/ou ajustes teóricos, realizar análises rigorosas dos resultados obtidos e compreender o mecanismo que regem as propriedades magnéticas deste composto na forma nanoestruturada. Prosseguir-se-á também com a tentativa de mostrar a possibilidade de aplicação tecnológica deste trabalho.

Objetivando facilitar o entendimento deste trabalho, o conteúdo desta tese foi dividida da seguinte maneira:

Capítulo 1 – **Introdução:** Este capítulo é dedicado à introdução deste trabalho.

Capítulo 2 – **Fundamentação Teórica:** Neste capítulo será apresentada uma breve discussão sobre os aspectos teóricos, das técnicas utilizadas neste trabalho, assim como do composto estudado, para uma melhor compreensão das propriedades físicas dos sistemas. No início do mesmo será feita uma sucinta apresentação da produção de raios X através das fontes convencionais e da radiação síncrotron e sua utilização na caracterização de materiais. Em seguida, serão apresentados os aspectos básicos da teoria do magnetismo e os tipos de ordenamento magnéticos mais relevantes, entre eles: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo. Por fim, serão apresentados os principais tipos de anisotropia presentes e materiais nanoestruturados e consequentemente a teoria do superparamagnetismo.

Capítulo 3 – **Materiais e Métodos:** Neste capítulo será apresentado, de forma detalhada, o processo de síntese e as técnicas experimentais usadas na caracterização estrutural e magnética, sendo elas: difração de raios X convencional, medidas de absorção obtidas no modo transmissão e as medidas magnéticas realizadas com magnetômetro VSM e com detecção SQUID.

Capítulo 4 – **Resultados e Discussões:** Serão apresentados e discutidos os resultados experimentais da caracterização estrutural e magnética das CoFe_2O_4 pura, sintetizadas com precursores orgânicos e dopados Mg^{+2} .

Capítulo 5 – **Conclusões e Perspectivas:** Neste capítulo será apresentado às conclusões deste trabalho e discutido as perspectivas, onde serão apresentadas novas propostas para futuros trabalhos, originários desta tese.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo será apresentada uma descrição sucinta sobre as bases teóricas necessárias para o entendimento das técnicas empregadas e das propriedades físicas dos sistemas aqui estudados. Será realizada inicialmente uma breve discussão sobre a produção de raios X por meio das fontes convencionais e da radiação síncrotron, bem com a sua utilização na caracterização de materiais através da técnica de difração de raios X e absorção de raios X. Em seguida, serão apresentados os aspectos teóricos do método de refinamento Rietveld e das propriedades magnéticas dos materiais massivos e nanoestruturados.

2.1 Propriedades Raios X

Desde a descoberta dos raios X pelo físico alemão Wilhelm C. Röntgen em novembro de 1895, que suas propriedades despertaram grande interesse da comunidade científica. Embora naquela época os pesquisadores não soubessem explicar a natureza misteriosa dessa radiação, os experimentos sempre demonstravam que os raios X eram mais penetrantes do que a luz visível e, ademais, podia passar facilmente através do corpo humano, algumas peças metálicas e outros objetos opacos [25]. Atualmente sabe-se que os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimentos de ondas na ordem de angstrom ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), caracterizadas por apresentarem campos elétricos e magnéticos perpendiculares entre si e ao vetor de propagação. Os raios X, exceto pelo seu comprimento de onda, se assemelha a luz visível, ondas de rádios, infravermelho, radiação gama dentre outras [26].

Com o surgimento de novos ramos tecnológicos e a necessidade de implementar as técnicas que utilizam fontes de raios X em diversas áreas do conhecimento científico, tais como: indústria, agricultura, arqueologia, medicina, ciências dos materiais e outros, houve a necessidade de desenvolver novos equipamentos comerciais produtores de raios X, assim como, o desenvolvimento de centros de pesquisas com luz síncrotron [27].

2.1.1 Produção dos Raios X

O processo de produção de raios X por fontes convencionais, existentes atualmente no mercado mundial, baseia-se na aceleração de elétrons provenientes de um filamento aquecido (cátodo) em direção a um alvo metálico (ânodo). Do ponto de vista físico, ao serem acelerados por meio de uma elevada diferença de potencial existente entre o cátodo e o ânodo, os elétrons penetram no material e interagem com as nuvens eletrônicas dos átomos que constitui o alvo metálico, sofrendo espalhamento e consequentemente reduzindo sua velocidade devido à repulsão com as nuvens eletrônicas atômica [25,26,28].

De acordo com a Física Clássica, esse processo faz com que os elétrons tenham sua energia cinética transformada em um espectro contínuo de radiação eletromagnética, denominada de raios X de freamento ou *bremsstrahlung*. Embora o espectro contínuo da radiação de freamento seja policromático, isto é, possuem vários comprimentos de onda, verifica-se experimentalmente que quando aplica-se no tubo uma tensão acima de uma de um valor característico do material alvo, observa-se a presença de picos estreitos e intensos em comprimentos de onda bem definido, que superpõem o espectro contínuo da radiação de freamento, conforme ilustrado na Figura 2.1.

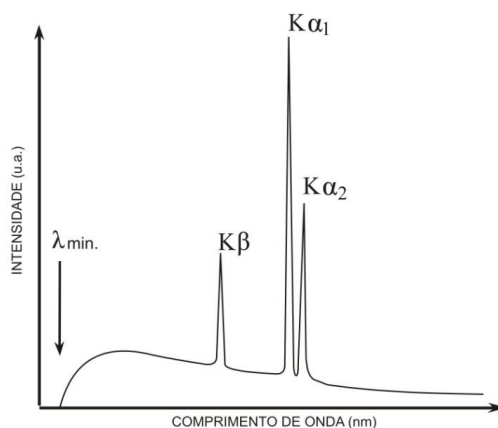


Figura 2.1: Espectro de raios X em função do comprimento de onda [25].

O surgimento de picos intensos e estreitos, denominados de linhas características $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ e K_{β} , são produzidos quando os átomos do material alvo são ionizados pelos elétrons incidentes que possuem energia necessária para retirar elétrons das camadas eletrônicas mais internas. O subsequente preenchimento da vacância existente por um algum elétron pertencente a uma camada mais energética, favorece a produção de fóton de raios X característico, cuja intensidade é igual à diferença das energias de ligação das camadas eletrônicas correspondentes [29].

Como a forma de obtenção de raios X desenvolvida por Röntgen era trabalhosa e inviável comercialmente, novas técnicas de produção de raios X tiveram que ser melhoradas para permitir ainda mais a sua aplicação em diversos setores. O avanço tecnológico da década de 60, justamente com a necessidade de obter um espectro eletromagnético cada vez mais amplo, com intensidades da ordem de um bilhão de vezes maior que a radiação obtida por tubos de raios X convencionais, feixes finos e com baixa divergência, favoreceram o desenvolvimento de centros tecnológicos de pesquisa com radiações eletromagnéticas.

Nestas últimas décadas, a metodologia mais sofisticada de obter espectro eletromagnético de elevada intensidade, com feixes finos e baixa divergência consiste na deflexão de elétrons ou pósitrons em laboratório de luz síncrotron. Embora a radiação síncrotron tenha sido detectada pela primeira no ano de 1947, em um tipo avançado de acelerador de elétrons, foi apenas na década de 70 que construíram as primeiras instalações científicas dedicadas à geração de radiação através da deflexão de partículas carregadas por meio de dipolos magnéticos [27].

Atualmente, as palavras radiação síncrotron tornaram-se um termo universal para descrever radiação eletromagnética gerada através da deflexão de elétrons ou pósitron acelerados em orbitas curvas e a velocidade relativística no interior de tubos altamente evacuados e sobre a influência de campos magnéticos intensos. De forma similar ao processo de produção de raios X convencionais, o processo de produção de radiação síncrotron, de uma forma bem simplificada, também se inicia através de elétrons emitidos por meio de um processo termiônico quando um filamento metálico é aquecido, no entanto estes elétrons são altamente acelerados por um acelerador linear, até atingirem energia da ordem de centenas de milhares de elétron-volts e em seguida são redirecionados ao *booster* [30.].

O *booster*, também denominado de síncrotron injetor, é um acelerador circular, que, através de cavidade de micro-ondas e de radiofrequências tem o papel de aumentar ainda mais a energia do feixe, desde o nível de energia do acelerador linear até a energia de operação do anel de armazenamento. Uma vez injetados no anel principal de armazenamento, um longo anel circular altamente evacuado onde os elétrons são colimados e mantidos em órbitas estáveis com o auxílio de um conjunto de dipolos magnéticos que compõem a chamada rede magnética [27].

Os dipolos magnéticos têm como papel principal gerar um campo magnético defletor em uma determinada região do espaço, de forma que os elétrons façam as curvas necessárias para que se mantenham na trajetória de referência dentro do anel e ao serem defletidos possam emitir radiação síncrotron. Os raios X produzidos, por exemplo, são selecionados com o auxílio de cristais monocromadores e direcionados às cabanas experimentais existentes no centro de pesquisa, conforme ilustrado na Figura 2.2 [31].

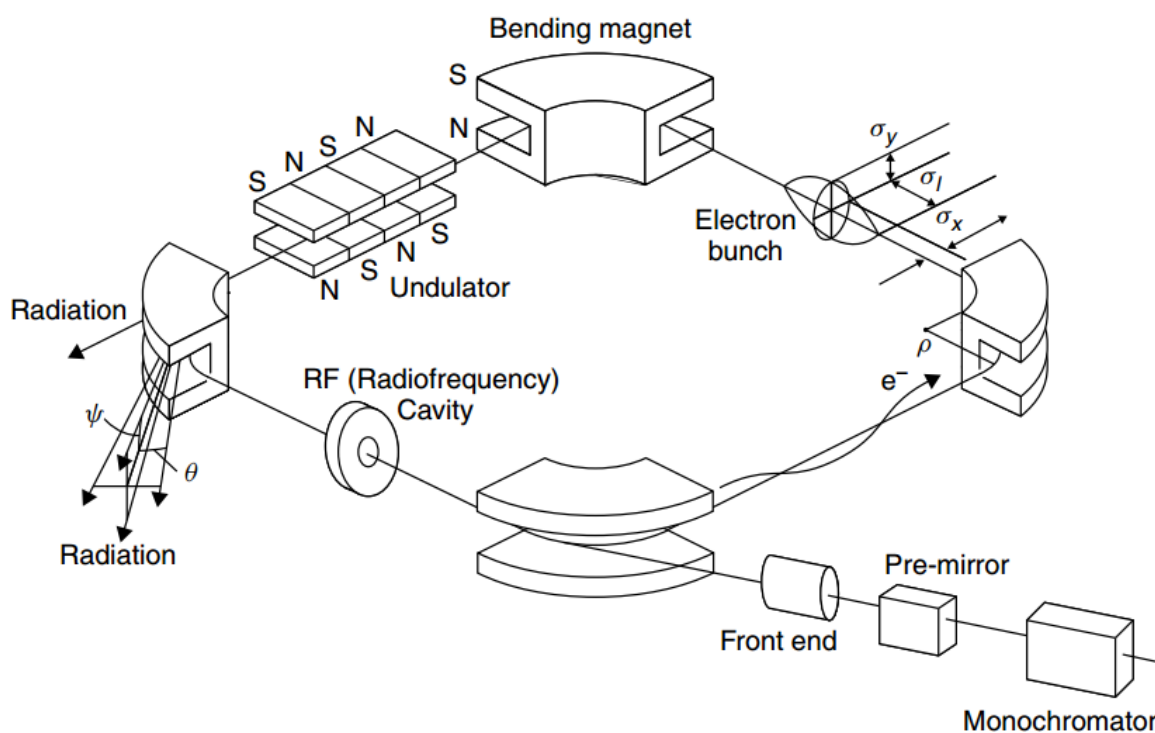


Figura 2.2: Esquema da órbita utilizada na produção de radiação síncrotron [30].

2.2 Difração de Raios X

Imediatamente após Röntgen reportar suas observações a respeito da descoberta dos raios X para a comunidade científica em 1895, inúmeros estudos foram iniciados objetivando explorar a natureza misteriosa dessa radiação. Embora os experimentos

realizados em 1905 pelo físico inglês Charles Glover Barkla indicarem que a propagação dos raios X se daria por uma propagação transversal, a concepção ondulatória dos raios X só foi reforçada em 1912, quando o físico alemão Max Von Laue propôs um experimento de difração de raios X com as estruturas ordenadas dos materiais cristalinos. No entanto, essa teoria foi apenas fisicamente fundamentada em 1913, quando o físico inglês William Lawrence Bragg apresentou a comunidade científica da época uma explicação teórica do fenômeno físico presente na difração com raios X em cristais, usando simplesmente uma analogia geométrica fundamentada na teoria da Física Clássica [25,26,28.].

Para Bragg, o experimento realizado pelo físico alemão Max Von Laue pode ser entendido através das relações entre o ângulo de difração (também denominado de ângulo de Bragg), o comprimento de onda radiação utilizada e o espaçamento interplanar do cristal. De acordo com a teoria de Bragg, as ondas incidentes no cristal poderiam ser refletidas especularmente (o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão) por planos paralelos de átomos presentes no interior do cristal se for considerada a incidência de um feixe monoenergético de raios X sobre uma estrutura cristalina disposta em planos cristalinos paralelos A, B, C, D, ..., regularmente espaçados por uma distância interplanar d , conforme ilustrado na Figura 2.2.

Embora a interpretação mais sofisticada para o entendimento da intensidade do feixe difratado seja necessário considerar a possibilidade de ter espalhamento múltiplo (abordagem dinâmica), isto é, o feixe difratado pode ser definido como um feixe composto de um número grande de raios mutuamente espalhados reforçando um ao outro. Para Bragg, a interpretar a difração de raios X pode ser entendido apenas como resultado da interferência de feixes espalhados por planos distintos (abordagem cinemática), dessa forma, a condição real e necessária de possuir um feixe difratado proveniente de uma superposição de feixes mutuamente difratado no cristal é que a diferença de caminho óptico seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda incidente.

Do ponto de vista geométrico, o fenômeno de difração de raios X em cristais pode ser facilmente visualizado se considerarmos, por exemplo, os feixes incidentes 1 e 2, logo diferença de caminho óptico para os feixes de difração de raios X incidente e difratados e obtida e representada matematicamente por:

$$\overline{ML} + \overline{LN} = d\sin(\theta) + d\sin(\theta)$$

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (2.1)$$

onde n é um número inteiro conhecido como a ordem da reflexão, d é a distância interplanar e λ o comprimento de onda da radiação incidente. Esta equação é conhecida na literatura como Lei de Bragg.

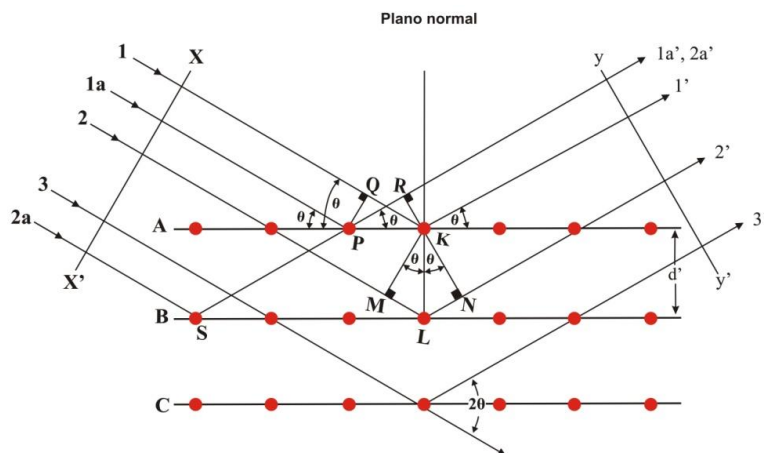


Figura 2.3: Difração de raios X por um cristal do ponto de vista de Bragg [26].

Embora a Lei de Bragg tenha explicado os resultados empíricos reportados pelo físico alemão Max Von Laue, sua teoria não fornecia suporte teórico para revelar os planos que contribuem para o processo de difração, bem como a orientação do cristal em um padrão de difração. De acordo com o físico alemão Paul Peter Ewald, essa dificuldade pode ser contornada através da construção de uma representação geométrica no espaço recíproco capaz de ilustrar todas as possíveis direções em que os raios X podem ser refletidos pelo cristal [25].

Do ponto de vista matemático, o espaço recíproco é um conjunto de pontos imaginários construídos de tal modo que a distância de um vetor, a partir de um ponto a outro, coincide com a direção de um vetor normal a uma família de planos do espaço real e a separação desses pontos é igual ao inverso da distância interplanar real. A utilização do espaço recíproco no ramo das ciências tornou-se um artefato imprescindível para auxiliar a interpretação de processo analítico de estruturas periódicas. O espaço recíproco, determinado pelos eixos recíprocos a^* , b^* , c^* e ângulos α^* , β^* e γ^* está relacionado com o espaço direto, representado pelos eixos a , b , c e ângulos α , β e γ . É sabido que um vetor \vec{H}_{hkl} qualquer do espaço recíproco é definido através de uma combinação linear de três vetores de base \hat{a} , \hat{b} e \hat{c} com os índices de Miller (h , k , l), conforme representado por pela equação (2.2).

$$\vec{H}_{hkl} = h\hat{a} + k\hat{b} + l\hat{c} \quad (2.2)$$

Uma maneira simples de obter a Lei de Bragg através da esfera de reflexões de Ewald descrita no espaço recíproco e admitir a incidência de uma onda com vetor de propagação \vec{K}_0 e comprimento de onda λ sobre uma esfera de raio $1/\lambda$ centrada no cristal, conforme ilustrado esquematicamente em duas dimensões na Figura 2.4. Se o módulo de \vec{K}_0 for definido com sendo o inverso de λ , então a onda passa a ser inteiramente caracterizada e \vec{K}_0 passa a ser denominado de vetor de onda.

$$|\vec{K}_0| = 1/\lambda \quad (2.3)$$

Quando a onda incidente é difratada elasticamente pelos átomos que compõem a estrutura cristalina do material alvo é conveniente admitir que ocorra apenas uma mudança na direção dos raios X, sem perda de energia ou mudança de fase e, ademais, o comprimento de onda refletida permanece inalterado. Assim, a onda espalhada é caracterizada por vetor de onda diferente, \vec{K}_1 , no entanto possui o mesmo comprimento que \vec{K}_0 .

De acordo com Ewald, a forma mais simples de posicionamento inicial do cristal é o posicionado no centro da esfera e adotando a origem da rede recíproca no ponto onde \vec{K}_0 cruza a esfera após ter passado pelo cristal. Para Ewald, se houver difração gerada pelo cristal o vetor \vec{K}_1 tocará a esfera originando um segundo ponto e o vetor que une o segundo ponto ao primeiro ponto quando toca a esfera é denominado de vetor da rede recíproca. Como a difração na direção de \vec{K}_1 ocorre apenas quando a sua extremidade coincida com um ponto na rede recíproca e o fato de \vec{K}_0 e \vec{K}_1 terem comprimentos idênticas, independentemente do sentido de \vec{K}_1 (a direção do \vec{K}_0 foi fixado pela escolha da origem da rede recíproca) as suas extremidades são equidistantes de um ponto comum, portanto, todas as orientações possíveis de \vec{K}_1 delineia uma esfera quando visualizada em três dimensões.

Tal esfera é denominada na literatura como esfera de Ewald e pode ser visualizada na Figura 2.4. Através da representação bidimensional da esfera de Ewald e fazendo uso de análise vetorial elementar é possível verificar que o vetor da rede recíproca \vec{H}_{hkl} , gerado pelos vetores de onda \vec{K}_0 e \vec{K}_1 , pode ser representado matematicamente por:

$$\vec{H}_{hkl} = \frac{\vec{K}_1 - \vec{K}_0}{\lambda} \quad (2.4)$$

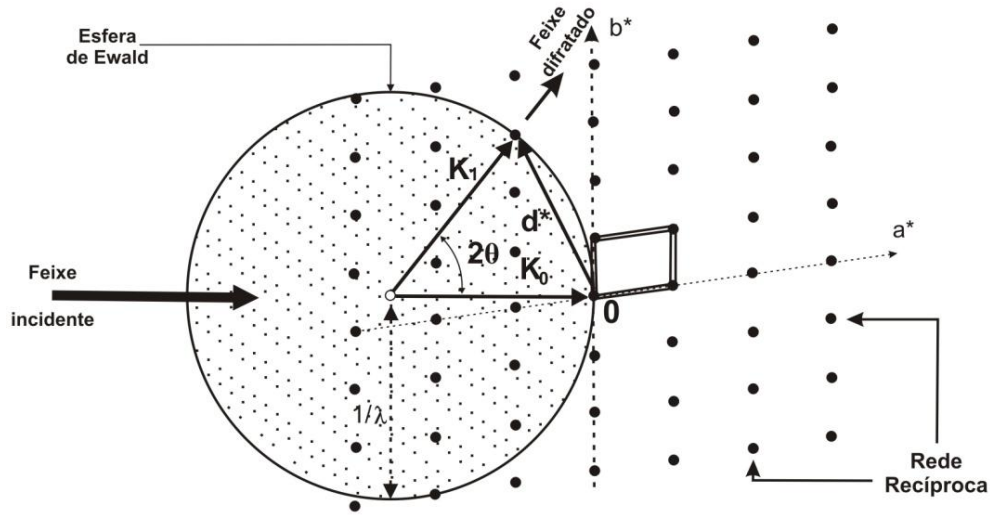


Figura 2.4: Ilustração da esfera de Ewald para um plano hkl em condição de difração [25].

Do ponto de vista geométrico, a Lei de Bragg é facilmente obtida através da decomposição dos vetores de onda em relação ao ângulo incidente e lembrando que $|\vec{H}_{hkl}| = 1/d_{hkl}$ onde d é a distância interplanar e os subíndices h , k e l são os índices de Miller (h , k , l), portanto:

$$|\vec{K}_0| \sin(\theta) = |\vec{K}_1| \sin(\theta) = \frac{1}{2} |\vec{H}_{hkl}| \Rightarrow 2d_{hkl} \sin(\theta) = \lambda \quad (2.5)$$

2.2 Princípios do Método Rietveld de Refinamento

A necessidade de entender as propriedades físicas presentes na matéria, aliado ao crescente e promissor avanço tecnológico no setor da informática propiciaram vantagens inestimáveis em todos os campos do conhecimento. Em particular, os avanços tecnológicos da informática na década de 40 e a riqueza de informações estruturais presentes nos padrões de difração de neutro promoveram um aumento significativo do uso da modelagem e simulação computacional no setor da cristalografia.

O cristalógrafo holandês Hugo M. Rietveld, impulsionado pelo avanço tecnológico e visando obter soluções analíticas mais confiáveis para o ajuste dos picos de difração de nêutrons de seus materiais, foi um dos primeiros pesquisadores a desenvolver algoritmos específicos para obter informações mais precisas sobre os parâmetros estruturais existente nos padrões de difração de nêutrons. Em seus estudos, Rietveld admitindo a existência de

um comprimento de onda fixo, sugeriu que essa metodologia também poderia ser implementado para extrair informações estruturais presentes em padrões de raios X [32].

No entanto, foi somente no ano de 1977 que os pesquisadores Malmros e Thomas conseguiram implementar algoritmos capazes de extrair informações quantitativas de padrões de difração de nêutrons, bem como de padrões obtidos via a técnica de difração de raios X [33]. O método Rietveld, nome dado em homenagem ao seu idealizador, é um método de refinamento de estruturas cristalinas, amplamente reconhecido como uma ferramenta poderosa para análises estruturais de quase todos os materiais cristalinos na forma de policristais. Nestas últimas décadas, por exemplo, o método de Rietveld tem sido extensivamente utilizado em diferentes áreas do conhecimento, a saber: Engenharias, Geologia, Física, Química, e etc. [34].

O método Rietveld está basicamente fundamentado no refinamento dos parâmetros da estrutura cristalina através do ajuste do padrão de difração de raios X com função perfil previamente estabelecidas e fisicamente fundamentadas. Este método se baseia no método iterativo presente na teoria dos mínimos quadrados para obter informações cristalinas, como exemplo, coordenadas atômicas, parâmetros de rede, parâmetros térmicos, estequiometria da amostra analisada, dentre outras.

O refinamento Rietveld consiste em ajustar uma curva teórica aos picos do padrão de difração obtido experimentalmente através do processo de minimização da soma das diferenças entre o padrão experimental e o calculado, via o método dos mínimos quadrados. Do ponto de vista matemático, a função residual S_y minimizada durante o refinamento das estruturas cristalinas pode ser representada por:

$$S_y = \sum_i^n W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.6)$$

onde W_i é o peso atribuído a intensidade do i -ésimo ponto, y_i e y_{ci} são as intensidades observadas e calculadas, respectivamente, para cada ponto e n é o número total de pontos da medida.

As intensidades calculadas (y_{ci}), implementadas no programa a cada passo, são determinadas, de forma simplificada, a partir do módulo ao quadrado do fator de estrutura ($|F_k|^2$) do modelo estrutural somando com as contribuições das reflexões de Bragg vizinhas mais o background [35,36], e pode ser representada matematicamente por:

$$Y_{ci} = \sum_K S_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (2.7)$$

onde S_k representa o fator de escala, k representa os índices de Miller (h,k,l), L_k é uma função que inclui o fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade, F_k é o fator de estrutura do para k-ésima reflexão de Bragg, ϕ é a função perfil da reflexão, P_k é a função de orientação preferencial, A é o fator de absorção e y_{bi} intensidade do background para o i-ésimo ponto.

2.2.1 Função Perfil.

A função perfil de reflexão é usada para ajustar os perfis dos picos em todo o padrão de difração. De acordo Pecharsky e colaboradores [25], as quatro funções perfis empíricas mais comumente utilizados no processo de refinamento Rietveld são:

Gaussiana (G):

$$G(\theta) = \frac{\sqrt{4\ln(2)}}{H_k\sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{4(2\theta_i-2\theta_k)^2}{H_k^2}\right] \quad (2.8)$$

Lorentziana (L):

$$L(\theta) = \frac{2}{\pi H_k} \left[1 + \frac{4(2\theta_i-2\theta_k)^2}{H_k^2}\right]^{-1} \quad (2.9)$$

Pseudo-Voigt (PV):

$$pV = \eta L + (\eta - 1)G \quad (2.10)$$

Pearson-VII (PVII)

$$PVII(\theta) = \frac{2\Gamma(m)(2^{1/m}-1)^{1/2}}{\Gamma(m-0,5)H_k\sqrt{\pi}} \left[1 + 4(2^{1/m}-1)^{\frac{1}{2}} \frac{(2\theta_i-2\theta_k)^2}{H_k^2}\right]^{-m} \quad (2.11)$$

onde η é uma função linear de 2θ que fornece a contribuição percentual da função Lorentziana e da função Gaussiana para o perfil do pico e $\Gamma(m)$ é a função gama.

Os refinamentos realizados este presente trabalho foram todos realizados com a função perfil do tipo pseudo-Voigt (pV) devido sua estabilidade no refinamento. Por meio dessa função foi possível obter informação sobre as larguras a meia altura (FWHM) dos picos de difração através da equação de Cagliote e colaboradores [37], reportada na equação (2.4):

$$H_K = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad (2.12)$$

onde U , V e W são parâmetros obtidos pelo refinamento.

2.2.1 Indicadores de Qualidade.

Embora a representação gráfica dos padrões de difração de raios X observados ($Y_{Obs.}$), os calculados ($Y_{Calc.}$) via método de refinamento Rietveld e a diferença ($Y_{Dif.}$) entre as intensidades calculadas e observadas seja, visualmente, a melhor maneira de informar a qualidade do refinamento, essa deve ser caracterizada por critérios quantitativos rigorosos. Para isto é necessário definir indicadores de qualidade e precisão da convergência dos parâmetros refinados [25].

Dentre os principais fatores indicadores de qualidade e precisão da convergência dos parâmetros refinados via o refinamento Rietveld, os mais utilizados pela comunidade científica que fazem uso desse método é o perfil residual ponderado (R_{wp}), cuja expressão matemática é representada por:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i^n w_i (Y_i^{Obs.} - Y_i^{Calc.})^2}{\sum_i^n w_i (Y_i^{Obs.})^2} \right]^{1/2} \quad (2.13)$$

Outro fator estatístico de qualidade de ajuste amplamente utilizado no Refinamento Rietveld é o perfil residual esperado (R_e) expresso matematicamente pela equação (2.14). Este fator de qualidade indica o limite mínimo que a simulação pode atingir, isto é, o limite mínimo em que o R_{wp} pode atingir.

$$R_e = \left[\frac{n-p}{\sum_i^n w_i (Y_i^{Obs.})^2} \right]^{1/2} \quad (2.14)$$

onde n é o número de observações e p é o número de parâmetros refinados.

Além do perfil residual ponderado e esperado, o indicador de qualidade de ajuste amplamente utilizado no ramo da computação é o *Goodness of fit* (χ^2), também conhecido como chi-quadrado. Do ponto de vista do Refinamento Rietveld, o princípio básico deste indicador de qualidade é comparar proporções dos parâmetros estruturais, isto é, as possíveis divergências entre os resultados obtidos experimentalmente e os esperadas para um ponto do padrão de difração. O χ^2 é definido matematicamente pela divisão do fator R_{wp} pelo R_e , dessa forma, a cada passo esse fator tende a um valor próximo de 1.

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_e} \right]^2 = \frac{\sum_i^n w_i (Y_i^{Obs.} - Y_i^{Calc.})^2}{n-p} \quad (2.15)$$

2.2.1 Determinação do Tamanho do Cristalito Pela Técnica de DRX

Uma forma bastante difundida de estimar o tamanho médio do cristalito é através da largura a meia altura (FWHM) extraída dos picos de difração de raios X e utilizando a equação de Scherrer representada matematicamente pela equação (2.16).

$$t = \frac{K\lambda}{H \cos \theta} \quad (2.16)$$

onde t é o tamanho médio do cristalino, λ é o comprimento de onda associado a da radiação utilizada, H é a largura a meia altura do pico de difração, θ é o ângulo de Bragg e K é intitulada de constante de Scherrer, entretanto sabe-se que seu valor pode variar entre 0.89 – 1.39 devido a alguns fatores cristalográficos, tais como forma do cristalito, família de plano cristalino que gerou a difração e outros [38].

Embora a equação de Scherrer considere apenas a contribuição do tamanho do cristalito na FWHM, sabe-se que diversos fatores, como por exemplo, a divergência do feixe causada pelas condições experimentais (fator instrumental), bem como a não uniformidade dos tamanhos das partículas, podem afetar o tamanho da partícula quando calculamos seu tamanho através da FWHM dos picos de difração. Embora a realização da medida de uma amostra padrão com partículas de tamanhos grandes e homogêneos, como por exemplo, da amostra de Hexaboreto de Lantânio (LaB_6) auxiliem na correção da FWHM instrumental, as microdeformações causadas por imperfeições nas nanopartículas também podem provocar alterações no alargamento dos picos de difração.

Os cristalógrafos Williamson e Hall [39] objetivando estudar do alargamento dos picos de difração desenvolveram um método para extrair informações a respeito do tamanho do cristalito, bem como das microdeformações existentes no cristalito. Segundo Williamson-Hall, este processo pode ser realizado através da deconvolução de todo o perfil do pico de difração em uma função Lorentziana, que corresponderá ao tamanho de partícula, e em uma função Gaussiana, que determinará a microdeformação, ou seja:

$$H = H_L + H_G \quad (2.17)$$

$$\frac{H \cos(\theta)}{\lambda} = \frac{K}{t} + \frac{4\epsilon}{\lambda} \sin(\theta) \quad (2.18)$$

onde H_L e H_G representam as larguras a meia altura correspondentes das funções Lorentziana e Gaussiana, respectivamente, t é o tamanho médio do cristalito e ϵ é a microdeformação.

2.3 Espectroscopia de Absorção de Raios X

Desde a descoberta dos raios X por Röntgen, em 8 de novembro de 1895, que suas propriedades despertaram o interesse da comunidade científica da época. No entanto, como a forma de obtenção de raios X desenvolvida por Röntgen era trabalhosa e inviável comercialmente, novas técnicas de produção de raios X tiveram que ser melhoradas para permitir ainda mais a sua aplicação em inúmeras áreas do conhecimento.

O desenvolvimento tecnológico das décadas de 60 e 70, aliado a necessidade de obter um espectro eletromagnético cada vez mais amplo, com intensidades da ordem de um bilhão de vezes maior que a radiação obtida por tubos de raios X convencionais, feixes finos e com baixa divergência favoreceram a criação dos laboratórios de radiação síncrotron e concomitantemente o desenvolvimento da absorção de raios X como uma técnica investigativa [35].

A espectroscopia de absorção de raios X de estrutura fina, termo oriunda tradução livre de X-ray Absorption Fine Structure (XAFS), é uma técnica de que fornece informações sobre a estrutura local dos átomos. De acordo com Brunner [40], essa técnica começou a ser desenvolvida no ano de 1913, com a primeira medida de um espectro de absorção de raios X realizada por Maurice de Broglie, no entanto foi apenas em 1920 que Hugo Fricke fez as primeiras observações de espectro de absorção de estrutura de alguns elementos, porém não conseguiu realizar uma descrição satisfatória para o fenômeno.

Apesar de alguns sucessos iniciais e progresso intermitente, durante mais de cinquenta anos a explicação teórica correta de XAFS permaneceu obscura devido, principalmente, à controvérsia em relação a qual tipo de ordenamento (logo ou curto alcance) o modelo era mais apropriado. Esta confusão foi esclarecida por volta de 1970, quando Stern, Sayers, e Lytle reformularam os aspectos essenciais da teoria de XAFS e, ademais, demonstram que ela poderia ser uma ferramenta prática para a determinação da estrutura local dos átomos [40].

Do ponto de vista físico, a técnica de XAFS é fundamentada num fenômeno intrinsecamente quantum-mecânico baseado no efeito fotoelétrico gerado pelos raios X, no qual os fótons de raios X incidentes no átomo absorvedor presente na amostra são absorvidos pelo átomo, tornando-o excitado e, conseqüentemente, liberando elétrons de uma orbital interna, que se propagar como uma onda esférica dentro do próprio material.

Dessa forma, a onda do fotoelétron é espalhada pelos átomos vizinhos do átomo absorvedor, criando interferências entre a função de onda retroespalhada pelos átomos vizinhos com a função de onda emitida pelo estado inicial. Assim, o estado final do elétron é oscilante devido à interferência ocorrida entre os estados inicial e final deste. Os efeitos quânticos desta interferência causam uma variação na dependente energética da borda de absorção que ao ser adequadamente decodificado possibilita extrair informações sobre a estrutura local dos átomos, número atômico, desordem estrutural, dentre outros [27,41].

Do ponto de vista experimental, o fenômeno de absorção de raios X, no modo transmissão, inicia quando um feixe de raios X passa através de um meio absorvedor provocando vários processos físicos e químicos no local. De forma simplificada, pode-se afirmar que os experimentos de absorção de raios X, no modo de transmissão, revelam a fração da intensidade inicial (I_0) do feixe que incide e é atenuada (ou absorvida) ao percorrer uma distância x no material alvo. Como o fenômeno de atenuação do feixe incidente é altamente dependente do número atômico do átomo absorvedor, da densidade do composto, do comprimento de onda da radiação incidente, bem como da estrutura local do material absorvedor. (o fenômeno não depende da espessura).

Em termos qualitativos, a absorção de raios X é medida através de um coeficiente de absorção (μ), característico de cada material. Este coeficiente geralmente apresenta um decréscimo monotônico com a energia dos raios X incidente, porém com formas descontínuas, caracterizadas por aumentos súbitos em um intervalo pequeno de energias, denominada de borda de absorção [41].

Defini-se o produto do coeficiente de absorção (μ) e da espessura x como sendo a absorbância, isto é, a atenuação sofrida pelo feixe incidente (I_0) ao percorrer uma distância dx dentro do material alvo, conforme reportado na Figura 2.5. Como a absorbância geralmente apresenta um decréscimo monotônico com a energia dos raios X incidente, porém com formas descontínuas, caracterizadas por aumentos súbitos em um intervalo pequeno de energias, denominada de borda de absorção, é conveniente expressar a intensidade do feixe transmitido $I(x)$, após atravessar uma espessura x por:

$$\frac{dI}{I(x)} = -\mu dx \Rightarrow I(x) = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.19)$$

onde $I(x = 0) = I_0$ é a intensidade do feixe de raios X que incide no material alvo.

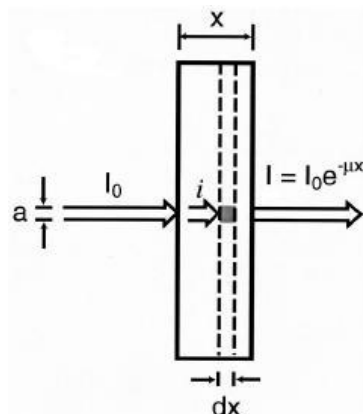


Figura 2.5: Ilustração gráfica da absorção de raios X no modo transmissão [41]

O espectro de absorção de raios X é geralmente subdividido em três regiões distintas: a pré-borda, a região XANES (*X-Ray Absorption Near-edge Structure*) e as oscilações EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), como podem ser observadas na Figura 2.6.

2.3.1 Região de Pré-borda

O termo pré-borda tem sido amplamente utilizado por pesquisadores para determinar a primeira região do espectro de absorção de raios X. As transições de pré-borda, também denominadas de transições proibidas devido a absorção de energia menor que a energia de ligação, são frequentemente encontrados nos espectros de absorção de materiais de transição [41].

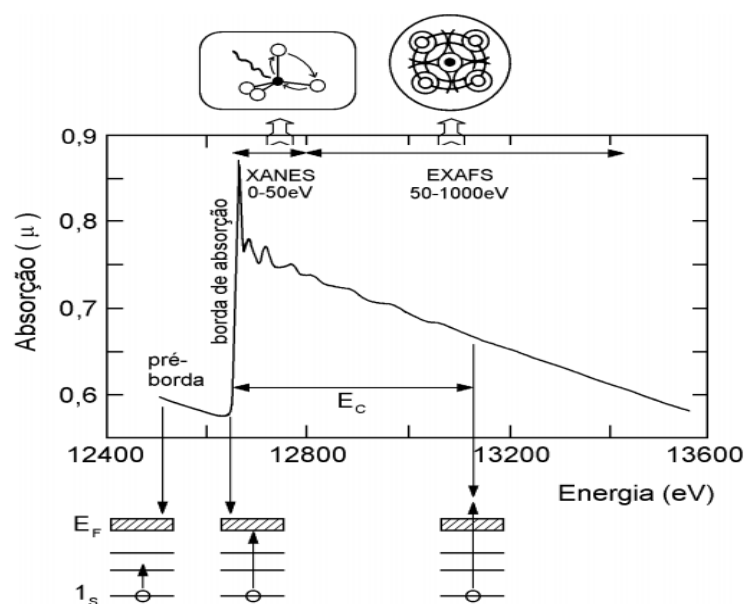


Figura 2.6: Ilustração do sinal XAFS como função da energia dos fótons incidentes.

Atualmente, a sua principal utilidade tem sido como um indicador da simetria local e sua ocupação orbital. A descrição dos fenômenos físicos desta região geralmente é feita em termos de teoria molecular orbital, embora em alguns casos, uma análise quantitativa desta região requeira um tratamento mais pormenorizado em termos de multipletos [40].

2.3.2 Região XANES

A segunda região do espectro de absorção de raios X é denominada de XANES devido à sigla proveniente do inglês para termo *X-Ray Absorption Near-edge Structure*. Do ponto de vista energético, esta região está compreendida entre o final da pré-borda até aproximadamente 50 eV acima da borda de absorção. Do ponto de vista gráfico, verifica-se nessa região um salto abrupto e intenso no espectro, historicamente chamado de "linhas brancas", porque foi assim que elas apareceram em placas fotográficas.

Do ponto de vista físico, o salto presente na região XANES do espectro de absorção é atribuído de borda de absorção do átomo absorvedor devido à transição eletrônica $1s \rightarrow 4p$, este fenômeno ocorre quando a energia do fóton incidente é suficiente para excitar um elétron dos níveis mais internos do átomo. Esta região do espectro XAS é bastante rica em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor, como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido o átomo absorvedor.

No entanto, o tratamento teórico desta região ainda é complexo e de difícil compreensão, pois o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas e o seu livre caminho médio é longo o suficiente para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central, conforme ilustrado na Figura 2.7. Dessa forma, as análises dessa região são realizadas de forma mais qualitativa, como por exemplo, através da comparação dos espectros de absorção de padrões já conhecidos [41].

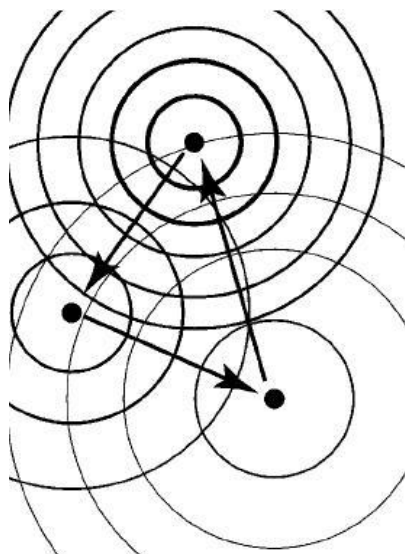


Figura 2.7: Representação do retroespalhamento dos fotoelétrons se propagando como uma onda esférica pelos átomos vizinhos [41].

2.3.3 EXAFS

A região EXAFS, sigla universalmente adotada para o termo *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*, corresponde a uma larga faixa de energias que se estende do final da região XANES até a região de altas energias. Do ponto de vista energético, é conveniente definir que essa região é bem caracterizada por possuir fotoelétron emitido com energia cinética compreendida numa faixa de 50 eV até aproximadamente 1000 eV acima da borda de absorção.

O perfil da região EXAFS é produzido quando a função de onda do fotoelétron emitido pelo átomo absorvedor interage com o entorno de sua vizinhança e, concomitantemente, é retroespalhado na direção do átomo absorvedor, ocorrendo o chamado espalhamento simples. Do ponto de vista físico, é conveniente admitir que o processo de interferência quantum-mecânico entre a função de onda do fotoelétron e a parte retroespalhada provoca variações no coeficiente de absorção do material. A decodificação apropriada destas modulações permite obter informações, tais como: desordem, à distância iônicas e a quantidade de átomos vizinhos ao átomo absorvedor.

Do ponto de vista experimental, as informações estruturais contidas nas oscilações EXAFS são extraídas através uma quantidade adimensional $\chi(E)$ definida como sendo o

coeficiente de absorção total do material numa energia E , conforme representado matematicamente pela equação (2.20).

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (2.20)$$

onde $\mu(E)$ é o coeficiente de absorção médio do material alvo na energia E e $\mu_0(E)$ é um fator de normalização determinado numericamente, que geralmente é interpretado como sendo o coeficiente absorção apresentado por um átomo isolado submetido a um feixe de fóton com energia E [35, 41].

Embora a inserção de fator de normalização $\mu_0(E)$ evidencie o salto apresentado na região da borda de absorção, sabe-se que as oscilações presentes na região EXAFS decaem rapidamente, portanto torna-se mais conveniente trabalhar com o espectro EXAFS em termos do vetor de onda do fotoelétron k , definido matematicamente por:

$$k = \frac{p}{\hbar} = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (2.21)$$

onde m é a massa do elétron, E é a energia do fóton absorvido e E_0 é a energia de ligação do elétron que foi excitado.

Como as oscilações $\chi(k)$ produzidas pela função de onda do fotoelétron de uma i -ésima camada átomos vizinhos somam-se para produzir o sinal total de EXAFS, de acordo com a aproximação de ondas planas, a expressão geral válida para excitações na borda K de sistemas orientados aleatoriamente no espaço, pode ser representada matematicamente por:

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} = \sum_i \frac{N_i S_0^2}{k R_i^2} F_i(k) \sin(2k R_i + \Phi(k)) e^{-2R_i/\lambda} e^{-2k^2/\sigma_i^2} \quad (2.22)$$

onde $\chi(k)$ é o coeficiente de absorção normalizado, i é o índice de cada esfera de vizinhos do átomo absorvedor, N_i é o número de átomos na i -ésima camada, S_0 é o fator de redução da amplitude, $F_i(k)$ é a amplitude retroespalhada de cada átomo vizinho, σ_i é o fator de Debye-Waller (desordem numa distância R_i do absorvedor) $\Phi_i(k)$ é a defasagem total devida a i -ésima esfera de vizinho e o absorvedor, λ é o livre caminho médio do fotoelétron e R_i é a distância entre átomo absorvedor e o átomo vizinho i .

Do ponto de vista computacional, quase todos os programas que fazem análise dos espectros de absorção utilizam-se do método *ab initio* para calcular o espectro de absorção.

Os programas utilizam a teoria relativística de Dirac-Fock-Slater para calcular a densidade de carga atômica e construir o potencial esférico numa aproximação do tipo *muffin-tin*, conforme ilustrada Figura 2.8. Esta aproximação consiste em criar um potencial esférico centrado em cada átomo de tal modo que o valor do potencial nas regiões intersticial dos átomos possa ser considerado constante [35].

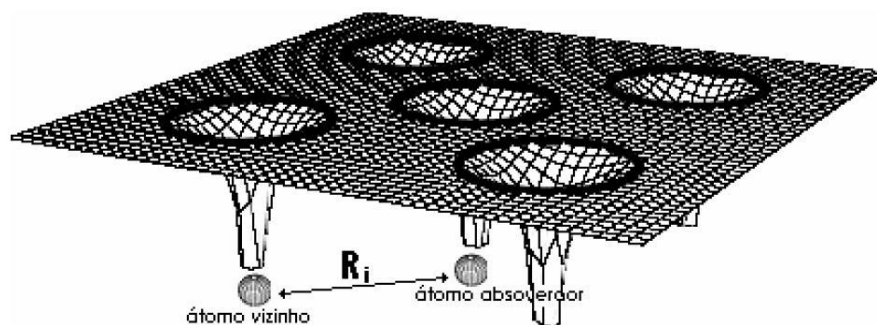


Figura 2.8: Ilustração dos potenciais atômicos com aproximação a geometria muffin-tin [35].

2.4 Propriedades dos Materiais Magnéticos

2.4.1 Aspectos Históricos

Relatos históricos datado de 645 A.C. revelam que os primeiros fenômenos magnéticos observados pelos homens iniciaram logo após a descoberta de um tipo de minério conhecido como magnetita (Fe_3O_4), vastamente encontrada na província da Magnésia (norte da Grécia, hoje conhecida como Turquia), podia atrair pequenos fragmentos de ferro [11]. Apesar dos fenômenos magnéticos terem despertado curiosidade e fascínio sobre os processos naturais existentes neste material, pouco avanço científico a respeito de sua natureza foi desenvolvido até ano de 1086 [42].

De acordo com literatura, a primeira aplicação prática do magnetismo foi feita pelos chineses por volta de 1086 com a criação da bússola, que foi amplamente utilizada na navegação para a descoberta de novos continentes [43]. Do ponto de vista teórico, o primeiro a desenvolver um estudo científico sobre magnetismo foi o físico e médico inglês William Gilbert, que publicou em 1600 o livro intitulado *De Magnete*, em que pela primeira vez, a Terra foi tratada como um grande magneto e por isso as bússolas apontavam para o norte, desmistificando a ideia existente na época de que a deflexão da

agulha da bússola devia-se a influência da estrela polar, também conhecida como estrela do norte [44].

Mesmo com a observação do comportamento magnético relacionado a épocas tão remotas, a curiosidade e o fascínio sobre as propriedades magnéticas dos materiais iniciaram realmente apenas em 1820, quando o físico e químico dinamarquês Hans Christian Oersted descobriu que uma corrente elétrica produz um campo magnético. A descoberta de Oersted possibilitou a construção de eletroímãs capazes de produzir campos magnéticos cada vez mais intensos que permitiram a realização de novos trabalhos científicos na área, como por exemplo, os publicados por Faraday, que possibilitaram a Maxwell descrever matematicamente as observações de Faraday, unificando os fenômenos elétricos e magnéticos, através de suas famosas equações [42, 44].

Embora o aperfeiçoamento e/ou a criação de novas teorias físicas tenha possibilitado fundamentar a explicação de alguns fenômenos físicos presente nos materiais magnéticos, muito fenômenos magnéticos ainda encontram-se sem explicação. Os estudos teóricos e experimentais de materiais magnéticos nanoestruturados, por exemplo, têm sido intensificadas de maneira tão notável nestas últimas décadas, de forma que as nanopartículas magnéticas tornaram-se alvo de intensas investigações teóricas e experimentais entre a comunidade científica devido, principalmente, às diversas propriedades físicas que esses sistemas podem apresentar. Do ponto de vista teórico, grande esforços têm sido realizados para entender o mecanismo de interação presente em cada sistema de amostra, objetivando tanto o desenvolvimento de novos produtos tecnológicos como também a construção de modelos microscópicos para o ordenamento magnético [45].

2.4.2 Conceitos Fundamentais

As propriedades magnéticas da matéria têm sua origem na estrutura eletrônica dos átomos e geralmente são descritas através de duas entidades elementar do magnetismo, a saber: os momentos magnéticos ($\vec{\mu}$) e suas interações com um campo magnético externo (\vec{H}). Em uma escala atômica, os momentos magnéticos estão associados com os spins dos elétrons e, ademais, possuem uma contribuição adicional associado com o seu movimento orbital em torno do núcleo. Embora os núcleos atômicos tenham também um momento magnético, sua massa é aproximadamente 1836 vezes maior que a massa do elétron, sendo

assim os efeitos magnéticos associados ao magnetismo nuclear são considerados muito mais fracos que os provenientes do magnetismo dos elétrons, logo são negligenciados [46].

Do ponto de vista energético, as propriedades magnéticas dos materiais, quando submetidos a um campo magnético externo, são determinadas por características específicas que cada um possui, visto que depende da forma em que os momentos magnéticos estão dispostos no material. Do ponto de vista Física Clássica, é conveniente admitir que os momentos magnéticos podem ser pensados, mesmo que de forma imprecisa, como barras compostas de ímãs microscópicos ligados aos vários átomos presentes. Logo, a energia de interação (E) entre o campo magnético externo (\vec{H}) e os momentos magnéticos atômicos $\vec{\mu}$ pode ser representada matematicamente por:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (2.23)$$

em que E , \vec{H} e $\vec{\mu}$ são expresso no sistema CGS em erg, Oersted (Oe) e emu, respectivamente.

Já do ponto de vista experimental, quando um material é colocado na região que possui um magnético externo H , os momentos magnéticos atômicos individuais $\vec{\mu}_i$ do material (tanto os induzidos como os permanentes) podem acoplar-se campo externo produzindo um momento magnético coletivo. A grandeza macroscópica que melhor descreve o acoplamento magnético coletivo como uma densidade volumétrica de momentos magnéticos é a magnetização (\vec{M}). Do ponto de vista matemático, a magnetização da amostra é definida pela soma de todos os momentos magnéticos atômicos pelo volume da amostra, representada matematicamente por.

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i^n \vec{\mu}_i \quad (2.24)$$

onde n representa o número átomos presentes no material, $\vec{\mu}_i$ representa o vetor momento magnético atômico na i -ésima posição do material e V é o volume da amostra.

A magnetização é expressa no sistema de medida CGS é o (emu/cm³). Para um material isotrópico e linear, quando a magnetização é fraca, esta é proporcional à intensidade do campo magnético aplicado, de maneira que a relação entre \vec{M} e \vec{H} pode ser representada matematicamente por:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (2.25)$$

onde χ é a susceptibilidade magnética característica de uma material específico.

Do ponto de vista físico, a susceptibilidade magnética é a grandeza que representa a resposta magnética associada a um estímulo magnético externo estático (DC) ou dinâmico (AC). No entanto, muitas vezes os materiais apresentam uma resposta não linear, devido sua alta dependência com campo externo aplicado, logo se deve tomar o limite nulo da excitação (campo aplicado) para obter a suscetibilidade do material, sendo assim é conveniente definir a χ como sendo:

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H} \quad (2.26)$$

2.5 Tipos de Materiais Magnéticos

2.5.1 Diamagnetismo

Os materiais denominados de diamagnéticos são caracterizados por não apresentarem magnetização espontânea a campo nulo, possuírem susceptibilidade magnética independente da temperatura e negativa, mesmo composto de átomos que não tenha um momento magnético resultante, conforme ilustrado na Figura 2.9. De acordo com o modelo clássico elaborado pelo físico francês Paul Langevin, o efeito de um campo magnético aplicado nesse tipo de material altera a trajetória dos elétrons reduzindo a corrente efetiva da órbita e, conseqüentemente, produz um momento magnético oposto ao do campo externo aplicado, conforme a fundamentação teórica da Lei de Lenz.

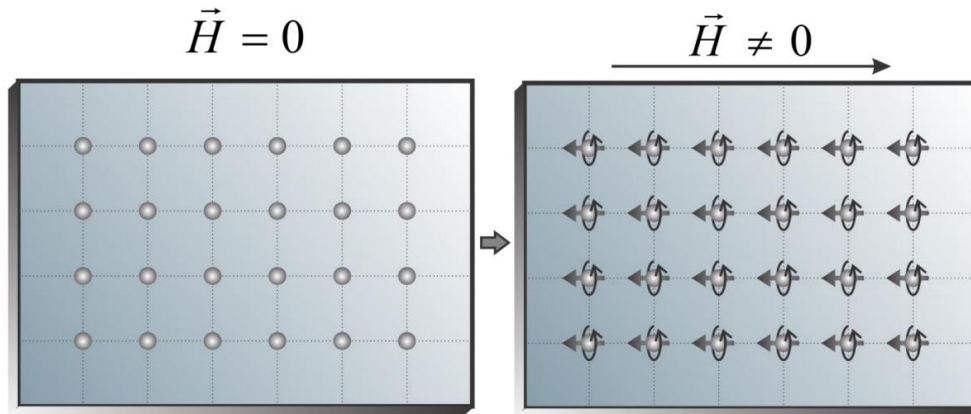


Figura 2.9: Representação do ordenamento diamagnético usando o modelo vetorial para o átomo [47].

De acordo com Buschow [48], a susceptibilidade diamagnética de um agrupamento de átomos pode ser obtida ao analisar o movimento eletrônico no próprio átomo. Embora a resolução adequada deste problema deva ser feita através da equação de Schrödinger para um átomo em um campo magnético, a abordagem clássica é bastante elementar e permite obter resultados que corroboram com a ordem de grandeza da suscetibilidade diamagnética.

Do ponto de vista da Física Clássica, a suscetibilidade diamagnética pode ser encontrada ao considerar um elétron (e) em uma órbita circular normal a direção do campo magnético aplicado. Antes da aplicação do campo magnético externo, a força centrípeta responsável por mantê-lo em seu átomo é dada apenas pela força elétrica, logo é conveniente admitir que o elétron esteja em equilíbrio em sua órbita de modo que a força elétrica entre ele e seu núcleo pode ser representado por:

$$\vec{F}_e = -\frac{m_e v^2}{R} \hat{r} = -m_e \omega_0^2 R \hat{r} \quad (2.27)$$

onde m_e é a massa do elétron, ω_0 é a frequência angular do elétron em sua órbita e \hat{r} é um versor radial [49]. Com a aplicação de um campo magnético externo o elétron fica sujeito, além da força elétrica, a uma força magnética expressa matematicamente por:

$$\vec{F}_m = \pm \mu_0 e \vec{v} \times \vec{H} = \pm \mu_0 e \omega R H \hat{r} \quad (2.28)$$

ao supor que o elétron permanece na mesma órbita.

A combinação da força elétrica que mantém o elétron em sua órbita com a força magnética adicional pode ser representada, em módulo, por:

$$F_e \pm \mu_0 e \omega R H = m_e \omega^2 R \Rightarrow \pm \mu_0 e \omega R H = m_e (\omega - \omega_0) \overbrace{(\omega + \omega_0)}^{\approx 2\omega} \quad (2.29)$$

Se a quantidade $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ é a variação da frequência angular do elétron, portanto, o elétron pode aumentar ou diminuir a velocidade de sua órbita a depender da forma geométrica detalhada da configuração física, isso é, do real sentido de $\vec{v} \times \vec{H}$. Mesmo para os maiores campos magnéticos produzidos em laboratórios (~ 100 T), $\Delta\omega$ é pequeno comparado ω_0 de forma que a equação (2.29) torna-se a expressão da frequência de Larmor, representada por.

$$\Delta\omega = \pm \frac{e\mu_0 H}{2m_e} \quad (2.30)$$

Se admitirmos que o diamagnetismo é o resultado da Lei de Lenz operando numa escala atômica, é conveniente admitirmos que a aplicação do campo magnético modifica

as correntes elétricas de tal maneira que tende a enfraquecer o efeito deste campo. Como o momento orbital magnético de um elétron é definido classicamente por:

$$\mu = iA \quad (2.31)$$

onde i é a corrente e A é a área do *loop*. Portanto, a variação da velocidade angular prevista pela equação (2.30) produz uma variação na corrente e , consequentemente, induz uma variação no momento magnético, representado matematicamente por:

$$\mu = i\pi R^2 = -\frac{|e|\hbar}{2\pi R} \pi R^2 = -\frac{|e|\hbar R^2}{2} \Rightarrow \Delta\mu = -\frac{|e|\hbar R^2}{2} \Delta\omega \quad (2.32)$$

$$\Delta\vec{\mu} = -\frac{\mu_0 e^2 R^2}{4m_e} \vec{H} \quad (2.33)$$

Do ponto de vista físico, a equação (2.33) revela que o efeito do campo aplicado é promover uma variação do momento magnético na direção negativa de $\vec{\mu}$ independente do sinal de ω , porém proporcional à \vec{H} . Para encontrar a magnetização, este resultado deve ser somando a todos os elétrons dos átomos, dessa forma, a magnetização para materiais contendo N moléculas por unidade de volume, todas da mesma espécie molecular, pode ser representada por representada por:

$$\vec{M} = -\frac{N\mu_0 e^2 R^2}{4m_e} \vec{H} \sum_i^n R_i^2 \quad (2.34)$$

onde a soma compreende os elétrons de uma molécula.

Como os elétrons não circulam em orbitas bem definidas, é conveniente substituir R_i^2 pelo raio efetivo R_{eff} da órbita na equação (2.34), visto que $\langle R_{eff}^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle$, onde $\langle R_{eff}^2 \rangle$ representa o valor médio do quadrado da distância perpendicular do elétron a partir do eixo do campo [48]. No entanto, é sabido que a distância média quadrática do elétron a partir do núcleo é $\langle R^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle$ e, além disso, a distribuição de carga pode ser considerada do tipo esférica na ausência de campo, assim é adequado admitir que $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$. Como as relações $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle R^2 \rangle$ e $\langle R_{eff}^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle R^2 \rangle$ são válidas, logo é conveniente mudar o R_i^2 pela distância efetiva e definir a susceptibilidade diamagnética por:

$$\chi = \frac{M}{H} = -\frac{N\mu_0 e^2 R^2}{6m_e} \sum_i^n \langle R^2 \rangle \quad (2.35)$$

esta equação é conhecida na literatura como a fórmula clássica de Langevin para o diamagnetismo.

Embora a contribuição diamagnética seja observada em todos os materiais, o diamagnetismo é particularmente intenso em materiais que constituem de átomos ou íons com camadas fechadas, pois neste caso todas as demais contribuições magnéticas são nulas.

2.5.2 Paramagnetismo

O termo paramagnetismo é amplamente utilizado para designar o comportamento de materiais que apresentam susceptibilidade magnética pequena e dependente da temperatura, possuem momentos de dipolo magnéticos permanentes (devidos aos orbitais incompletos) e magnetização nula na ausência de campo, no entanto, na presença de um campo externo há uma tendência para os momentos magnéticos se alinharem na direção do campo aplicado, isto é, possuem susceptibilidade magnética positiva, conforme ilustrado na Figura 10.

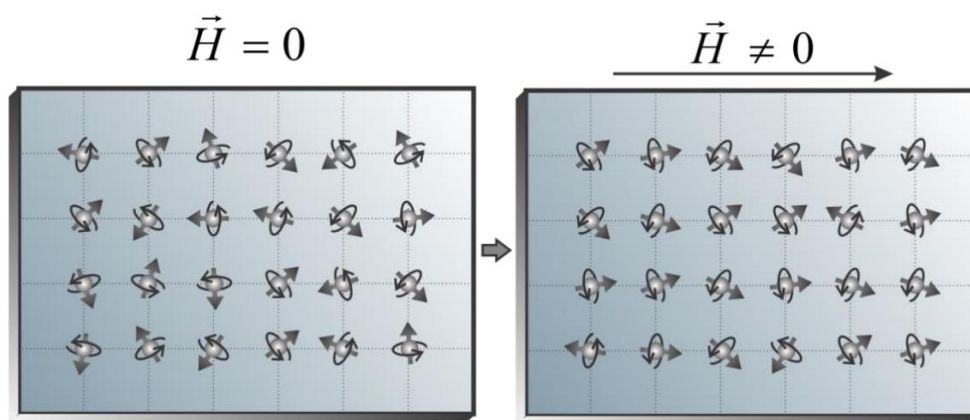


Figura 2.10: Representação do ordenamento paramagnético usando o modelo vetorial para o átomo [47].

De acordo com a literatura, o primeiro estudo sistemático sobre a susceptibilidade magnética de um grande número de compostos foi realizado pelo físico francês Pierre Curie em 1895 [11]. Para Curie, uma das características mais marcante nos materiais paramagnéticos é sua susceptibilidade varia inversamente com a temperatura da amostra. Embora houvesse um fascínio e curiosidade em relação aos fenômenos físicos envolvidos materiais paramagnéticos, os estudos reportados por Curie não conseguiram fornecer uma explicação teórica para esse comportamento.

No entanto, em 1905 que o físico francês Paul Langevin divulgou a comunidade científica uma explicação teórica para esse fenômeno [11]. De acordo com Langevin, a dependência da susceptibilidade com a temperatura podia ser explicada a partir de um ponto de vista da Física Clássica ao admitir que: (i) o material fosse composto por um número n de átomos, todos da mesma espécie atômica (ii) cada um possui um momento magnético $\vec{\mu}$, (iii) todas as direções de $\vec{\mu}$ são permitidas e (iv) o único agente físico capaz de alinhar os momentos magnético é o campo externo \vec{H} [48]. Dessa forma, a aplicação de um campo magnético externo favorece uma mudança dos momentos magnéticos na direção do campo magnético a fim de diminuir a energia do sistema e a energia potencial associada a cada momento magnético pode ser representada matematicamente por:

$$E_p = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H \cos \theta \quad (2.36)$$

Do ponto de vista estatístico, sabe-se que a probabilidade de encontrar um átomo com energia E_p num campo de força, à temperatura T é proporcional ao fator de Boltzmann $e^{-E_p/k_B T}$, onde k_B é a constante de Boltzmann [11]. Portanto, para Langenvin o número de momentos magnéticos inclinados entre uma faixa de ângulo θ e $\theta + d\theta$ de uma esfera hipotética centrada no material, forme reportado na Figura 2.11, é proporcional a área da esfera.

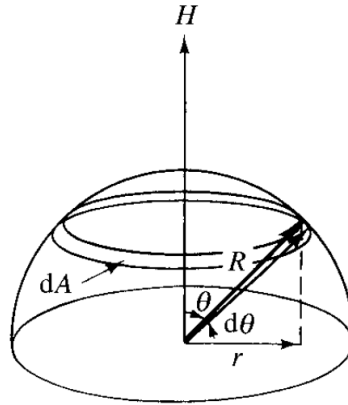


Figura 2.11: Influência do campo magnético externo sobre os momentos magnéticos dos íons [11].

Numa determinada temperatura T , o número de momentos atômico inclinados entre uma faixa de ângulo θ e $\theta + d\theta$ pode ser representado por:

$$dn = K dA e^{-E_p/k_B T} = 2\pi K e^{(\mu H \cos \theta)/k_B T} = 2\pi K e^a \sin(\theta) d\theta \quad (2.37)$$

onde $a = \mu H/k_B T$ e K é um fator de proporcionalidade determinado por:

$$\int_0^n dn = n \Rightarrow 2K\pi \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin(\theta) d\theta = n \quad (2.38)$$

Para um referido valor de \vec{H} e em uma temperatura específica T a magnetização M do sistema é:

$$M = \int_0^n \mu \cos \theta \, dn \quad (2.39)$$

Substituindo as equações (2.37) e (2.38) em (2.39) e fazendo uma mudança de variável do tipo $x = \cos \theta$ e $dx = -\sin \theta d\theta$ encontramos:

$$\begin{aligned} M &= 2K\pi\mu \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \cos \theta \sin \theta \, d\theta \\ &= \frac{n\mu \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \cos \theta \sin \theta \, d\theta}{\int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta \, d\theta} \\ &= \frac{n\mu \int_1^{-1} x e^{ax} \, dx}{\int_1^{-1} e^{ax} \, dx} \end{aligned} \quad (2.40)$$

Como $\int e^{ax} \, dx = a^{-1}e^{ax}$ e $\int x e^{ax} \, dx = a^{-2}(ax - 1)e^{ax}$ o processo de integração equação (2.40) fornece:

$$M = n\mu \left[\frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} \right] = n\mu \left[\coth a - \frac{1}{a} \right] \quad (2.41)$$

Como $n\mu$ é a magnetização máxima possível, também denominada de magnetização de saturação (M_S), assim:

$$\frac{M}{M_S} = \left[\coth a - \frac{1}{a} \right] = \mathcal{L}(a) \quad (2.42)$$

A equação (2.42) é conhecida como função de Langevin e a susceptibilidade paramagnética pode ser obtida através da expansão em série de $\mathcal{L}(a)$, dessa forma obtém:

$$\frac{M}{M_S} = \mathcal{L}(a) = \left[\frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} - \dots \right] \quad (2.43)$$

Para a muito menor que 1, $\mathcal{L}(a) \approx a/3$, assim, a equação (2.43) torna-se:

$$M = \frac{n\mu a}{3} = \frac{n\mu^2 H}{3k_B T} \quad (2.44)$$

Temos então que:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{n\mu^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.45)$$

onde a constante de Curie é dada por:

$$C = \frac{n\mu^2}{3k_B} \quad (2.46)$$

2.5.3 Ferromagnetismo

Os materiais ou substâncias denominadas de ferromagnéticas são caracterizados por possuírem momentos magnéticos espontâneos devido à existência de orbitais eletrônicos incompletos, susceptibilidade dependente da temperatura e centenas de vezes mais intensas que as dos materiais diamagnéticos e paramagnéticos e, além disso, apresentarem magnetização não nula na ausência de campo magnético externo, conforme ilustrado na Figura 2.12. Esses compostos são caracterizados por apresentarem uma temperatura crítica (T_C), acima da qual o material sofre uma transição de fase magnética passando do estado de ordenamento ferromagnético para o estado paramagnético, isto é, acima de T_C a susceptibilidade do material obedecem à Lei de Curie.

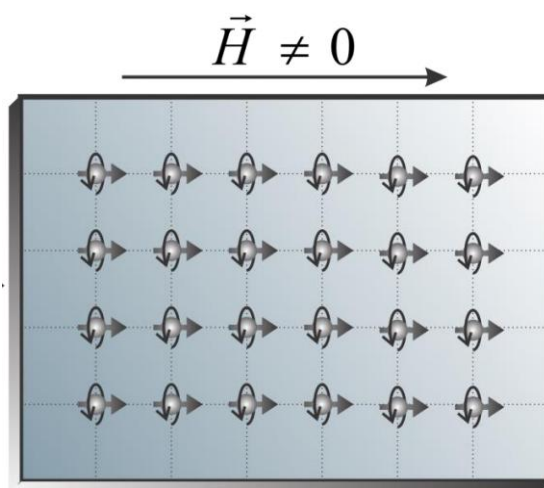


Figura 2.12: Representação do ordenamento ferromagnético usando o modelo vetorial para o átomo [47].

Uma das características mais marcante nos materiais ferromagnéticos é o seu comportamento não linear apresentado quando o material, inicialmente desmagnetizado, é submetido à ação de um contínuo e gradual aumento do campo magnético externo, conforme situação ilustrada na Figura 2.13. Embora exista um aumento aproximadamente linear na magnetização na região de mais baixo campo observa-se que para campos ligeiramente maiores o processo magnetização da amostra apresenta comportamento não linear até atingir um patamar constante denominado de magnetização de saturação (M_S), isso significa que por mais que se eleve o campo magnético o material não aumenta infinitamente sua magnetização.

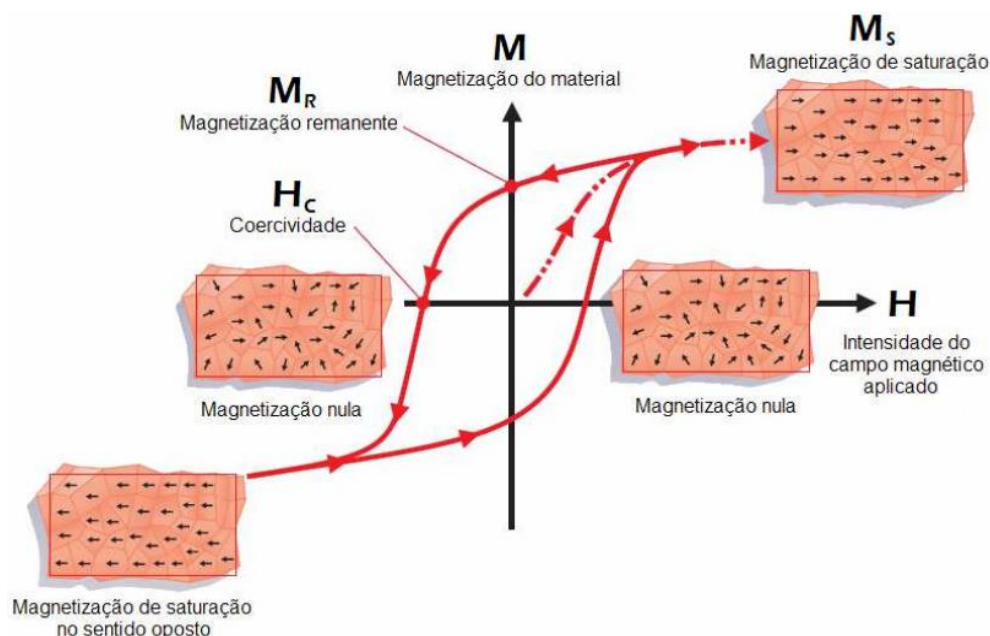


Figura 2.13: Curva de magnetização em função do campo externo aplicado de um material ferromagnético [50].

No entanto, ao diminuir o campo magnético até zero nota-se uma lenta e continuada diminuição da magnetização, porém a trajetória da curva de desmagnetização não é a mesma da magnetização e, ademais, a amostra exibe uma magnetização residual, denominado de magnetização remanente (M_R) a campo nulo. Através do processo de inversão do sentido do campo externo a partir desse ponto é observado novamente um lento e contínuo decréscimo da magnética até tornar-se nula ao atingir um valor específico H_C , denominado de campo coercivo. Este é o campo magnético necessário para desmagnetizar por completo a amostra antes imantada. Com o aumento contínuo de H no sentido negativo, o material apresenta uma magnetização com polaridade oposta até atingir novamente (M_S) no sentido contrário da primeira. O processo de diminuição do campo externo produz uma magnetização remanescente ($-M_R$) e aumentando-se mais ainda o campo, o material fica novamente saturado. O fato da curva de magnetização depender da história anterior chama-se de histerese (do grego “atraso”) e o ciclo fechado é denominado de ciclo de histerese magnética [51].

O estudo do ferromagnetismo em termos quantitativos não é simples, visto que suas propriedades destes materiais podem depender de vários fatores. O primeiro pesquisador a apresentar uma teoria microscópica clássica para os fenômenos físicos presente nos materiais ferromagnéticos foi o físico francês Pierre Weiss [11,48]. De acordo com Weiss, o complexo comportamento magnético visível, por exemplo, na curva de magnetização em

função do campo magnético da Figura 2.13, pode ser explicado através da existência de campos moleculares internos (\vec{H}_m). Para Weiss, os campos moleculares presentes nos materiais ferromagnéticos são capazes de provocar uma saturação na magnetização até mesmo na ausência de campo externo [11], pois cada dipolo magnético atômico pode sofrer ação de um campo magnético médio criado pelos vizinhos e favorece o alinhamento na mesma direção do campo. Portanto, para Weiss o campo magnético total (\vec{H}_T) que os momentos atômicos do composto estavam submetidos pode ser expresso matematicamente por:

$$\vec{H}_T = \vec{H} + \vec{H}_m \Rightarrow \vec{H}_T = \vec{H} + \gamma \vec{M} \quad (2.47)$$

onde γ é o coeficiente de campo molecular.

Segundo Weiss, a existência de materiais ferromagnéticos não magnetizados deve-se a existência de inúmeras regiões internas denominadas de domínios magnéticos, cada qual com uma magnetização \vec{M}_s , porém distribuída aleatoriamente de forma que a magnetização total do material torna-se nula. Para regiões altas temperaturas, isto é, $T \gg T_C$, o material encontra-se em um estado paramagnético descrito por Langevin, logo a magnetização e a susceptibilidade magnética do sistema são representada matematicamente pelas equações (2.48) e (2.49), respectivamente:

$$\vec{M} = \vec{H} \frac{C}{T} \Rightarrow \vec{M} = (\vec{H} + \vec{H}_m) \frac{C}{T} = (\vec{H} + \gamma \vec{M}) \frac{C}{T} \quad (2.48)$$

e

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (2.49)$$

$\theta_p = \gamma C$ é a chamada temperatura de Curie paramagnética. A equação (2.49) é conhecida na literatura como de Lei de Curie-Weiss.

Apesar da teoria do campo médio de Weiss descrever bem o comportamento magnético de vários materiais ferromagnético na região de alta temperatura, os valores de $B = \mu_0 \gamma M$ resultante são da ordem de 10^3 T (10^7 G), tão intensos que não podem ser explicado por nenhuma interação magnética com dipolos de átomos tão próximos [51].

2.5.4 Antiferromagnetismo

Os materiais denominados de antiferromagnéticos são caracterizados por possuírem momentos magnéticos espontâneos e magnetização nula a campo nulo devido aos momentos magnéticos estarem na mesma direção, porém em sentido contrário, conforme representação gráfica da Figura 2.14. De forma semelhante aos materiais ferromagnéticos, os compostos antiferromagnéticos são também caracterizados por apresentarem uma temperatura crítica, denominada de temperatura de Néel (T_N), acima da qual o material deixa de ser antiferromagnético e passa a se comportar como um material paramagnético.



Figura 2.14: Representação do ordenamento antiferromagnético usando o modelo vetorial para o átomo [47].

Segundo Cullity e colaboradores [11], uma das formas mais simples de descrever o comportamento magnético destes materiais é admitir que o campo molecular que da sub-rede A é proporcional, porém oposto, a magnetização da sub-rede B. Portanto, de o campo molecular das sub-redes A e B pode ser descritos por:

$$\vec{H}_{mA} = -\gamma \vec{M}_B \quad (2.50)$$

$$\vec{H}_{mB} = -\gamma \vec{M}_A \quad (2.51)$$

onde γ é o coeficiente de campo molecular e \vec{M}_A e \vec{M}_B são a magnetização da subredes A e B, respectivamente.

Como as equações (2.50) e (2.51) são válidas acima e abaixo da temperatura crítica antiferromagnética, na região de alta temperatura, $T \gg T_N$, a susceptibilidade magnética dos materiais antiferromagnéticos pode ser obtida diretamente da Lei de Curie, admitindo que ambas as sub-redes possuem constante de Curie iguais devido aos seus arranjos

crystalinos e magnéticos. Dessa forma, as magnetizações de cada sub-rede do material podem ser obtidas somando a contribuição do campo molecular de Weiss com o campo magnético externo através da equação (2.24).

$$M_A T = C'(H + H_{mA}) = C'(H - \gamma M_B) \quad (2.52)$$

$$M_B T = C'(H + H_{mB}) = C'(H - \gamma M_A) \quad (2.53)$$

onde C' é a constante de Curie de cada subrede e H é o campo externo aplicado. Somando as equações (2.52) e (2.53) e admitindo que $M = M_A + M_B$, temos:

$$\begin{aligned} (M_A + M_B)T &= C'H - C'\gamma M_B + C'H - C'\gamma M_A \\ MT &= 2C'H - C'\gamma(M_A + M_B) \\ MT &= 2C'H - C'\gamma M \\ M(T + C'\gamma) &= 2C'H \\ \frac{M}{H} = \chi &= \frac{2C'}{(T + \gamma C')} \end{aligned} \quad (2.54)$$

Uma análise comparativa entre as equações (2.54) e (2.27) revela que as grandezas com $C = 2C'$ e $\theta = C'\gamma$, no entanto com um valor negativo. Como cada sub-rede possui magnetização espontaneamente abaixo de T_N , devido exclusivamente à influência direta do campo molecular gerado pela sub-rede oposta, a magnetização resultante do material sempre será nula quando \vec{H} for nulo, logo é conveniente admitir que $M_A = -M_B$. Dessa forma, para o caso particular em que $T = T_N$ e $H = 0$, a equação (2.52) torna-se:

$$\begin{aligned} M_A T_N &= -\theta M_B \\ \left(\frac{M_A}{M_B}\right) T_N &= -\theta \\ T_N &= \theta \end{aligned} \quad (2.54)$$

onde θ é a Temperatura de Néel.

2.5.5 Ferrimagnetismo

Os materiais ou substâncias denominadas de ferrimagnéticas são caracterizados por possuírem momentos magnéticos espontâneos devido à existência de dois ou mais tipos de átomos com orbitais incompletos e, além disso, possuem magnetização não nula a campo, conforme ilustrado na Figura 2.15. O físico francês Louis Néel foi o primeiro pesquisador a desenvolver um modelo teórico para explicar os fenômenos físicos presentes os

materiais ferrimagnéticos com estrutura cúbica do tipo espinélio e fórmula química geral representada por AB_2O_4 , onde A e B representam os sítio de coordenação tetraédrica e octaédrica, respectivamente [11]. Como as propriedades magnéticas das ferritas dependem do fator de ocupação dos íons magnéticos entre os sítios A e B, Néel admitiu que a interação magnética entre os íons presentes nos sítio A e B são negativa, tal como num material antiferromagnético, entretanto, a intensidade da magnetização espontânea de cada sítio são diferentes [11].

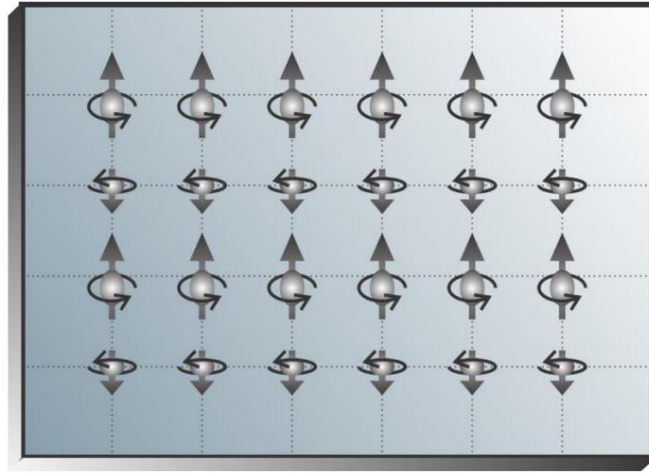


Figura 2.15: Representação do ordenamento ferrimagnético usando o modelo vetorial para o átomo [47].

Como a distribuição catiônica entre os íons A e B dificultava a descrição física de um material ferrimagnético real, Néel admitiu que o modelo ferrimagnético podia ser representado a partir do modelo clássico de materiais antiferromagnético com íons magnéticos idênticos distribuídos desigualmente entre as sub-redes A e B, entretanto as interação magnéticas entre mesmos sítios deviam ser iguais, isto é, $AA = BB$ [11]. Sendo assim, é conveniente admitir que se existir n íons magnéticos idênticos por unidade de volume, com uma fração λ localizada nos sítios A e uma fração $\nu = 1 - \lambda$ nos sítios B. Se μ_A for o momento médio de um íon na direção do campo a temperatura T , então a magnetização da sub-rede A é $M_A = \lambda n \mu_A$. Fazendo $n \mu_A = M_a$. Temos $M_A = \lambda M_a$ e de forma similar $M_B = \nu M_b$. Sendo assim, é conveniente expressar a magnetização por:

$$M = M_A + M_B = \lambda M_a + \nu M_b \quad (2.55)$$

Como a interação entre os sítios A e B foi considerada negativa, os campos moleculares internos das sub-rede A e B podem ser representados por:

$$H_{mA} = -\gamma_{AB} M_B + \gamma_{AA} M_A, \quad (2.56)$$

$$H_{mB} = -\gamma_{AB} M_A + \gamma_{BB} M_B, \quad (2.57)$$

Como os coeficientes γ_{AA} e γ_{BB} são diferentes, eles podem ser expresso como frações de γ_{AB} de forma que $\alpha = \gamma_{AA}/\gamma_{AB}$ e $\beta = \gamma_{BB}/\gamma_{AB}$. Portanto, os campos moleculares das sub-redes A e B tornam-se:

$$H_{mA} = -\gamma_{AB}(\alpha\lambda M_a - \nu M_b) \quad (2.58)$$

$$H_{mB} = -\gamma_{AB}(\beta\nu M_b - \lambda M_a) \quad (2.59)$$

Tal como no ordenamento antiferromagnético, as equações (2.58) e (2.59) também são válidas acima ou abaixo de T_C . No caso particular em que $T \gg T_N$, a Lei de Curie para o antiferromagnetismo é válida, logo as magnetizações de cada sub-rede do material pode ser expressas somando a contribuição do campo molecular de Weiss com o campo magnético externo, tal como foi feito nas equações (2,52) e (2,53), desse modo temos:

$$M_a T = C(H + H_{mA}) \quad (2.60)$$

$$M_b T = C(H + H_{mB}) \quad (2.61)$$

Somando as equações (2.60) e (2.61) e admitindo que $M = \lambda M_a + \nu M_b$, podemos aproximar a susceptibilidade dos materiais ferrimagnéticos por:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{CT - \gamma_{AB}C^2\lambda\nu(2 + \alpha + \beta)}{T^2 - \gamma_{AB}CT(\alpha\lambda + \beta\nu) + (\gamma_{AB})^2C^2\lambda\nu(\alpha\beta - 1)} \quad (2.62)$$

Para temperaturas inferiores a temperatura de Néel, cada sub-rede é espontaneamente magnetizada pelo campo molecular interno que age sobre elas, logo a magnetização resultante do sistema pode ser expressa pela equação (2.63) devido à interação magnética entre os sítios A e B serem opostas:

$$|M| = |M_A| - |M_B| \quad (2.63)$$

2.6 Anisotropias Magnéticas

O aperfeiçoamento e/ou a criação de novas técnicas de síntese de materiais magnéticos nanoestruturado têm sido intensificado de maneira tão notável nestas últimas décadas que as nanopartículas magnéticas nanoestruturadas tornaram-se alvo de intensas investigações teóricas e experimentais entre a comunidade científico devido, principalmente, às diversas propriedades físicas que esses materiais podem apresentar. Do ponto de vista teórico, grandes esforços têm sido realizados para entender os mecanismos de interação presente nesses compostos com o objetivo de propor novos modelos microscópicos para a estrutura da matéria [45].

Atualmente, as propriedades anisotrópicas presentes nos materiais magnéticos têm despertado grande fascínio e curiosidade entre os pesquisadores, pois elas representam uma das características mais importante para elucidar os alguns fenômenos físicos existente em compostos magnéticos na forma nanoestruturados, visto que dispõem de informações sobre as distintas configurações energéticas existentes no material. Do ponto de vista comercial, a compreensão dos fenômenos físicos que regem as propriedades energéticas desses compostos torna os materiais magnéticos anisotrópicos um excelente candidato para o desenvolvimento de novos produtos tecnológicos [11]. Embora existam vários tipos de anisotropias magnéticas, os principais tipos de anisotropias magnética reportada na literatura são a anisotropia magnetocristalina, a anisotropia de forma e a de superfície.

2.6.1 Anisotropia Magnetocristalina

O termo anisotropia magnetocristalina tem sido amplamente utilizado para designar o comportamento de matérias magnéticas que apresentam magnetização diretamente correlacionada a uma orientação preferencial correlacionada aos eixos ou planos cristalinos devido ao acoplamento spin-orbita presentes no material [11]. Um dos principais exemplos de materiais que apresentam dependência da magnetização com a direção do campo magnético aplicado é o monocrystal de Fe com estrutura cúbica de corpo centrado, conforme ilustrado na Figura 2.16a.

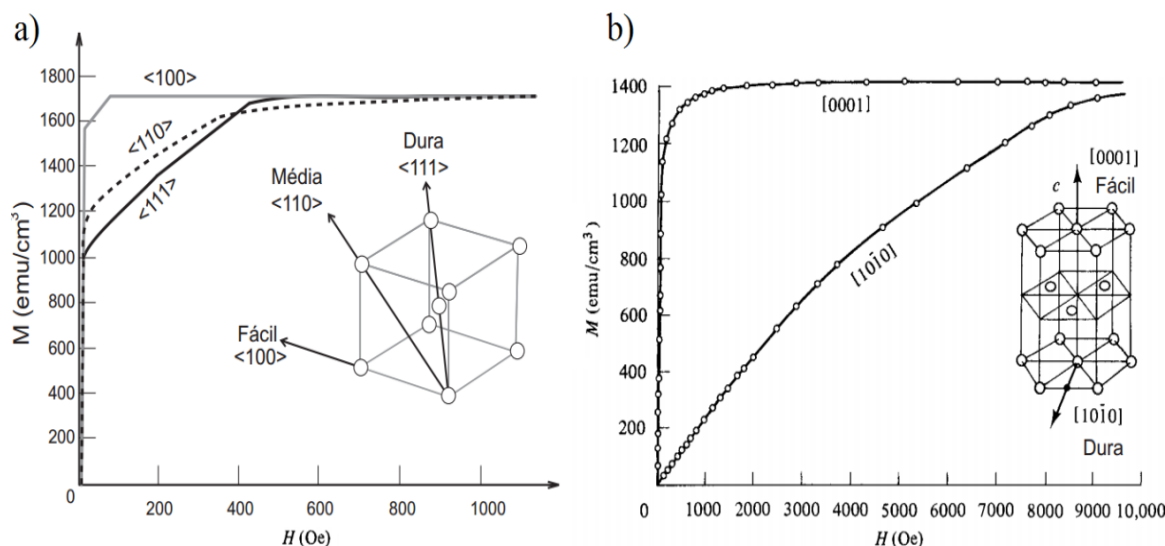


Figura 2.16: Dependência da magnetização com o campo magnético H , aplicado ao longo de diferentes direções cristalinas do monocrystal de a) Fe e b) Co [11,46].

Do ponto de vista magnético, observa-se que a estrutura cristalina deste material permitir que a magnetização seja privilegiada em determinadas direções e, ademais, revela que intensidades menores de campo podem induzir uma magnetização de saturação num material, desde que seja aplicado em uma direção especial, denominada de eixo fácil de magnetização [11]. O físico russo Akulov foi o primeiro pesquisador a mostra que a energia associada a anisotropia magnetocristalina dos materiais cúbicos pode ser representada matematicamente através de uma expansão em série dos cossenos diretores (α_i) do vetor \vec{M}_S relativo aos eixos cristalográficos a, b, e c [11]. De acordo com Akulov, a energia associada à magnetização do sistema cúbico na direção do eixo fácil de magnetização pode ser representada, na ausência do campo magnético externo, por:

$$E = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (2.64)$$

onde K_0 , K_1 e K_2 , ... são constantes que dependem tanto da composição do material, bem como da temperatura. O termo K_0 é angularmente independente e geralmente é ignorada.

Além da anisotropia magnetocristalina do tipo cúbica, outro tipo anisotropia magnética que está diretamente correlacionada aos eixos cristalinos é anisotropia magnetocristalina do tipo uniaxial, isto é, referente a único eixo. Um dos principais sistemas físico que contempla esse tipo de fenômeno são os monocristais magnéticos com simetria hexagonal, pois possuem a orientação preferencial de magnetização espontânea ao longo de um eixo cristalino hexagonal. Os monocristais de Co, o qual possui uma estrutura hexagonal compacta em temperatura ambiente e eixo hexagonal c como direção de fácil magnetização, é um dos principais exemplos de materiais que apresentam este tipo de anisotropia, conforme pode ser visualizado na Figura 2.16b. Como todas as demais direções no plano basal apresentam magnetização igualmente dura, a energia anisotrópica do sistema depende apenas de um único ângulo, o ângulo θ entre o vetor \vec{M}_S e o eixo c, portanto a energia anisotrópica desse sistema pode ser considerada do tipo uniaxial, de modo que sua energia magnetocristalina pode ser representada, na ausência do campo magnético externo, por:

$$E = K_0 + K_1\sin^2(\theta) + K_2\sin^4(\theta) + \dots \quad (2.65)$$

2.6.2 Anisotropia de Forma

A anisotropia de forma, como o nome próprio se refere, está diretamente relacionada à forma e/ou condição geométrica das nanopartículas magnéticas. Este tipo de anisotropia está diretamente relacionado ao poder de desmagnetização presente na amostra e são oriundas de interação dipolares entre os dipolos magnéticos existente nas superfícies das nanopartículas [11]. Como o campo desmagnetizante (\vec{H}_D) sempre se opõe à magnetização da amostra e as interações dipolares são mais intensas ao longo de um eixo curto, o processo de desmagnetização passa a ser maior no eixo curto [11,46].

Uma das metodologias mais utilizadas pelos pesquisadores para estudar o comportamento magnético anisotrópico correlacionado a forma é considerar uma amostra de forma elipsoidal com magnetização M ao longo de uma direção que forma um ângulo θ com o eixo maior, conforme pode ser visualizada na Figura 2.17. Portanto, a energia de anisotropia de forma, na ausência de campo magnéticos externo, pode ser obtida usando a relação da energia magnetostática ($E = -(\mu_0/2)\vec{M} \cdot \vec{H}_D$).

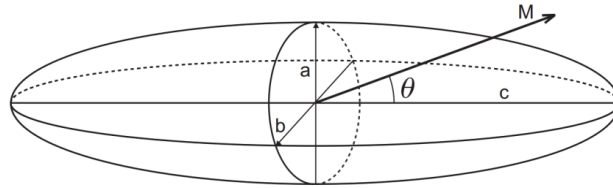


Figura 2.17: Amostra de forma elipsoidal com magnetização ao longo de uma direção que forma um ângulo θ com o eixo maior [46].

Do ponto de vista matemático, porém fisicamente fundamentado, a energia de anisotropia de forma para um elipsóide de eixo maior c e eixos menores $a = b$ pode ser calculada projetando-se as componentes da magnetização M ao longo dos três eixos [11]. Dessa forma, a soma destas contribuições pode ser representada matematicamente por:

$$E = \frac{1}{2}M^2N_c + \frac{1}{2}(N_a - N_c)M^2\sin^2(\theta) \quad (2.66)$$

onde N_c e N_a são os fatores de desmagnetização correspondentes aos eixos c e a , respectivamente, e θ é o ângulo entre o eixo c e a direção da magnetização.

2.6.3 Anisotropia de Superfície

É sabido que nos processos de síntese de materiais nanoestruturados as partículas apresentam elevada redução de seu volume quando comparado aos materiais massivos convencionais e, além disso, a quantidade de átomos que se encontram na superfície destes materiais aumenta consideravelmente comparada a região central. Do ponto de vista das interações magnéticas, este fenômeno gera uma descontinuidade nas propriedades magnéticas dos átomos existentes entre a região do central e da superfície, favorecendo o desenvolvimento de um processo de magnetização diferenciado em cada região [3]. Já do ponto de vista energético, este fenômeno tem sido considerado um dos principais responsáveis pela o surgimento o feito de anisotropia do tipo superficial.

O conceito de anisotropia superficial foi introduzido pela primeira vez por Néel em 1956 para explicar a mudança na orientação da magnetização para a direção normal ao plano de filme fino à medida que a espessura d do filme é reduzida [42,52]. Segundo Bødker e colaboradores [53], estudos recentes realizados com nanopartículas metálicas de Fe revelam que o aumento na energia anisotrópica como função do decréscimo do tamanho das nanopartículas pode ser representado por:

$$K_{ef} = K_V + \frac{K_S}{D} \quad (2.67)$$

onde K_{ef} , K_V e K_S representa a constante anisotrópica efetiva, do volume e da superfície, respectivamente, e D é o diâmetro das nanopartículas.

2.7 Superparamagnetismo

Apesar do físico Weiss ter estabelecido no ano de 1906 a necessidade de uma estrutura multidomínio para descrever o comportamento dos materiais ferromagnético massivos, somente em 1930 que os pesquisadores Frenkel e Dorfman sugeriram que abaixo de certo tamanho crítico a formação de partículas ferromagnética com monodomínio magnético tornava-se mais favorável energeticamente [54]. No entanto, a divulgação científica da possibilidade de formação destas partículas sua teoria teve pouca relevância na época, visto que Frenkel e Dorfman superestimaram os valores dos tamanhos críticos [54].

O interesse na possibilidade de formação de nanopartículas ferromagnéticas com estrutura do tipo monodomínio magnético resurgiu apenas em 1946, quando que o pesquisador Kittel [55] aprimorou os cálculos de tamanho magnéticos abaixo do qual uma estrutura monodomínio pode existir. Porém, foi apenas nos anos seguintes, juntamente com o desenvolvimento tecnológico dos anos 40, que os com materiais ferromagnéticos monodomínio tornaram-se alvo de intensas investigações teóricas e experimentais. Do ponto de vista teórico, o primeiro modelo empregado para descrever os fenômenos físicos presentes em nanopartículas magnéticas nanoestruturadas foi desenvolvido por Stoner e Wohlfarth em 1948 [56].

2.7.1 Modelo de Stoner-Wohlfarth

É sabido que o processo de magnetização de um material ferromagnético massivo está diretamente correlacionado com a modificação das estruturas de domínio gerada pelo campo magnético aplicado, portanto os fenômenos físicos correlacionados ao movimento das paredes de domínio tornam-se muito importante para descrever a coercividade dos materiais. O modelo proposto posto por Stoner–Wohlfarth é adequando altamente adequando para entender a coercividade de nanopartículas com monodomínio magnético [42].

Do ponto de vista físico, o modelo de Stoner-Wohlfarth representa à abordagem micromagnética mais simples, pois negligencia o termo da interação de troca na função energia total. [46]. No modelo de Stoner e Wohlfarth, as partículas são consideradas monodomínios magnéticos com a forma de elipsóides alongados (anisotropia uniaxial), seu momento magnético pode reverte por rotações coerentes e permanecem sempre bloqueadas, ou seja, considera $T = 0$ [54]. A Figura 2.18 ilustra uma partícula elipsoidal monodomínio na presença de um campo magnético H que forma um ângulo α com a direção de fácil magnetização (\hat{e}_{FM}) e um ângulo θ com o momento magnético, desse modo à energia magnética do sistema e as condições de mínimos podem ser representadas pelas equações (2.68) e (2.69), respectivamente:

$$E = K_1 \sin^2(\theta) - M_S H \cos(\alpha - \theta) \quad (2.68)$$

$$\frac{dE}{d\theta} = 2K_1 \sin(\theta) \cos(\theta) - M_S H \sin(\alpha - \theta) = 0 \quad (2.69)$$

onde K_1 representa a energia efetiva partícula, M_S a magnetização de saturação.

2.7.2 Relaxação Magnética

Embora o modelo de Stoner e Wohlfarth não considere a influência dos efeitos térmicos sobre as propriedades magnéticas das partículas elipsoidais monodomínio, sua teoria despertou grande interesse na comunidade científica da época. No ano seguinte a publicação do modelo de Stoner e Wohlfarth, o físico Louis Eugène Félix Néel [57] reportou para a comunidade científica que, na ausência de um campo magnético externo, as flutuações térmicas sobre um sistema de nanopartícula ferromagnéticas podem mudar a orientação da magnetização do sistema. [54].

De acordo com Néel, a mudança na orientação dos momentos magnéticos das partículas é provocada sempre que sua energia de anisotropia for pequena em comparação à energia térmica do sistema. Embora, existam vários tipos de anisotropias magnéticas (magnetocristalina, de forma, de superfície, dentre outras) é conveniente admitir, em primeira aproximação, que todas as partículas são monodomínio magnéticos e possuem anisotropia uniaxial efetiva (K_{ef}) (caracterizada por conter as contribuições de todas as demais anisotropias magnéticas), desse modo à energia de anisotropia magnética das partículas pode ser representada por:

$$E_{eff} = K_{ef}V\sin^2(\theta) \quad (2.72)$$

onde V é o volume da partícula e θ é o ângulo entre o momento magnético e a direção de fácil magnetização, conforme representado na Figura 2.20a.

A variação da energia de anisotropia de uma partícula monodomínio com anisotropia uniaxial e na ausência de campo externo é representada na Figura 2.20b. Neste caso observa-se que os ângulos 0 e 180° representam as direções de energia mínima, os quais são separados pela barreira de energia ($\Delta E = K_{ef}V$). Do ponto de vista energético, observa-se que a partícula não mudará a orientação de sua magnetização enquanto a energia térmica do sistema for menor que a barreira de energia, ou seja, enquanto $K_B T < K_{ef}V$, onde $k_B = 1,38 \times 10^{-16} \text{ erg/K}$ é a constante de Boltzmann, No entanto, enquanto a energia térmica do sistema for maior do que a barreira de energia ($K_B T > K_{ef}V$) a direção da magnetização passará continuamente de uma posição de equilíbrio a outra.

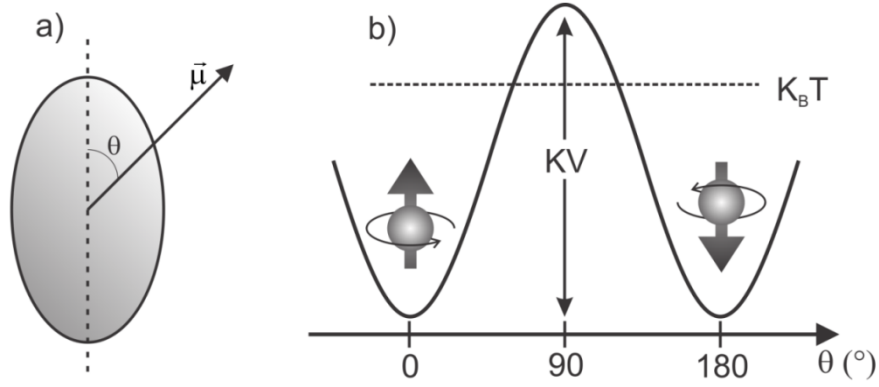


Figura 2.20: Representação esquemática dos níveis de energia de uma nanopartícula de volume V que possui uma anisotropia uniaxial com constante de anisotropia efetiva K_{ef} [47].

Para obter informações sobre o comportamento da magnetização dessas partículas é conveniente supor que um sistema formado por um conjunto de partículas com anisotropia uniaxial a uma temperatura T magnetização inicial M , devido à ação de campo magnético externo H . Ao retirar o campo em um tempo $t = 0$, algumas partículas poderão reverter sua magnetização, pois algumas poderão ter energia térmica suficiente para vencer a barreira de anisotropia, contribuindo assim para a diminuição da magnetização do sistema. De acordo com a estatística clássica, a probabilidade de uma partícula com magnetização inicial M_i ter energia térmica suficiente para superar a barreira de energia, reverter sua magnetização e induzir uma diminuição na magnetização M dever ser proporcional à ao fator de Boltzmann, portanto a taxa de redução da magnetização do sistema pode ser representada por:

$$-\frac{dM}{dt} = f_0^{-1} M \exp(-K_{ef}V/K_B T) = \frac{M}{\tau} \quad (2.73)$$

onde $f_0 = 1/\tau$ é uma constante de proporcionalidade denominada de frequência de tentativa, cuja a grandeza da ordem da frequência de Larmor (10^9 s^{-1}), τ é o tempo de relaxação da partícula.

$$\int_{M_i}^{M_r} \frac{dM}{M} = -\int_0^t \frac{dt}{\tau} \Rightarrow M_r = M_i e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.74)$$

Como o tempo de relaxação da partícula depende da barreira de energia e da temperatura T , pode-se representá-la matematicamente de forma semelhante à Lei de Arrhenius. Utilizando-se da equação (2.73) e admitindo que o estado inicial seja exatamente o estado saturado, verifica-se que:

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{K_{ef}V}{K_B T}\right)} \quad (2.75)$$

onde o valor de τ_0 pode ser previsto por modelos teórico e também determinado experimentalmente. De acordo com e colaboradores [58], os valores aceitáveis atualmente para τ_0 estão compreendidos entre 10^{-9} e 10^{-11} s.

Vale salientar que a análise de sistemas magnéticos depende fortemente do tempo característico de medição (τ_m) referente à técnica experimental empregada, bem como do tempo intrínseco de relaxação (τ) associado à barreira de energia. No caso particular em que $\tau_m > \tau$ as partículas se encontram no equilíbrio térmico (estado superparamagnético), no entanto, quando $\tau_m < \tau$ as partículas parecerão estáticas (estado bloqueado), permanecendo num mínimo de energia. No caso particular em que $\tau_m = \tau = 100$ s (tempo de medidas em magnetômetros convencionais) o sistema encontra-se no chamado ponto crítico que separa os dois regimes, portanto é conveniente encontrar, via equação (2.75), um volume crítico (V_C) abaixo do qual as partículas encontram no regime superparamagnético.

$$V_C \cong 25 \frac{K_B T}{K} \quad (2.76)$$

De forma análoga, a temperatura de bloqueio (T_B) que delimita os dois regimes para um dado tamanho de partícula com volume fixo V .

$$T_B \cong \frac{KV}{25K_B} \quad (2.77)$$

Diante da abordagem feita por Néel, os físicos Bean e Livingston [59] perceberam que enquanto o campo magnético tende a alinhar os momentos, as flutuações térmicas tendiam a desalinhar-los, logo o sistema estudado por Néel comportava-se de forma semelhante, exceto pelo valor relativamente alto do momento magnético das partículas, a um material no estado paramagnético. Por essa razão, o termo superparamagnetismo foi introduzido por eles para inferir uma analogia entre o caráter aleatório do vetor momento magnética presente em um íon magnético no estado paramagnético, entretanto com alto valor de magnetização semelhante à de um material ferromagnético.

Dessa forma, o comportamento magnético de um conjunto de nanopartículas não interagentes e em regime superparamagnético é regido, na presença de um campo magnético externo \vec{H} , pela Lei de Langevin, $\mathcal{L}(\mu H / K_B T)$, expressa matematicamente pela equação (2.42). A Figura 2.21 ilustra a diferença existente em o comportamento magnético

com função do campo para materiais nanoestruturados no regime bloqueado (Figura 2.21a) e no regime superparamagnético (Figura 2.21b).

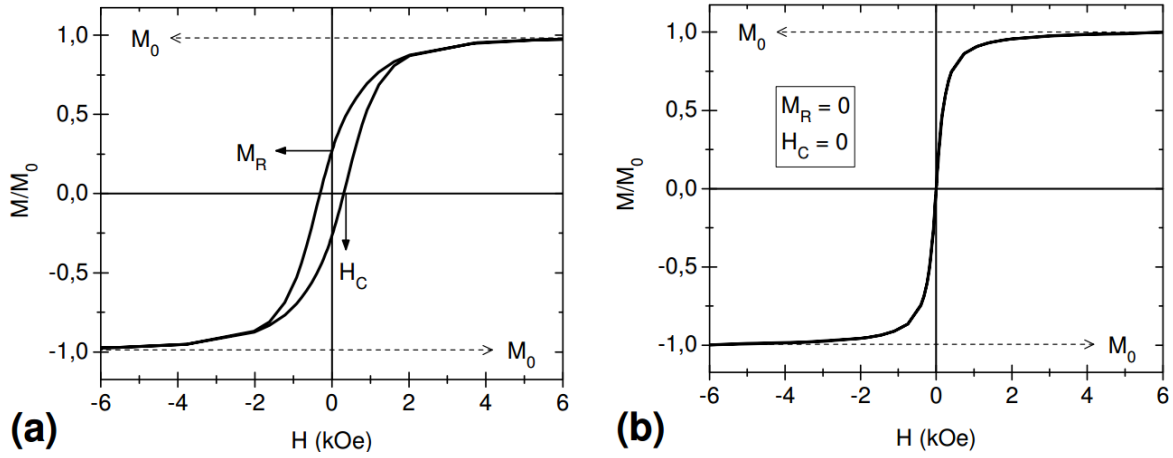


Figura 2.21: Exemplos de curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado (a) para um material no estado bloqueado e (b) para um material em regime superparamagnético [47].

Objetivando levar em considerações a possibilidade de um sistema de nanopartículas apresentem uma considerável distribuição de tamanhos é conveniente, expressarmos a magnetização total do sistema em termo de uma função de distribuição de momentos das partículas, $f(\mu)$, de modo que a magnetização do sistema passa a ser representada matematicamente por:

$$M(H; T) = \int_0^\infty \mu \mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu \quad (2.78)$$

Uma das funções de distribuição muito utilizada em trabalhos sobre materiais magnéticos é a função log-normal, representada matematicamente pela equação (2.79). Esta distribuição de momentos magnéticos pode ser adequadamente transformada em uma distribuição de diâmetros (via $\mu = M_0 V$; onde V = volume) e ser comparada àquelas fornecida por outras técnicas de caracterização, como por exemplo, a microscopia eletrônica de transmissão .

$$f(\mu; \mu_0; \sigma) = \frac{1}{V\sigma\sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{\ln^2(\mu/\mu_0)}{2\sigma^2}\right] \quad (2.79)$$

onde μ_0 é o momento magnético médio e σ é o desvio padrão de $\ln(\mu_0)$.

2.7.3 Rotação de partículas em $T \neq 0$

Influenciados pelos trabalhos de Stoner-Wohlfarth e de Néel, os físicos Bean e Livingston [59] propuseram um modelo para estudar o efeito da temperatura sobre as rotações das partículas de um sistema superparamagnético. Para Bean e Livingston, quando um campo magnético externo atua sobre partículas semelhantes a ilustrada na Figura 2.20, a energia total do sistema pode ser representada por.

$$E = KV \sin^2(\theta) - \mu H \cos(\alpha - \theta) \quad (2.80)$$

A Figura 2.22 ilustra os níveis de energia da partícula de volume V e constante de anisotropia uniaxial K na presença de um campo magnético H externo. Nessas condições, nota-se que estados que contemplavam as mínimas energias não são mais equivalentes como reportado na Figura 2.20, visto que um deles poderá ser mais favorecido a depender da direção do campo magnético externo aplicado.

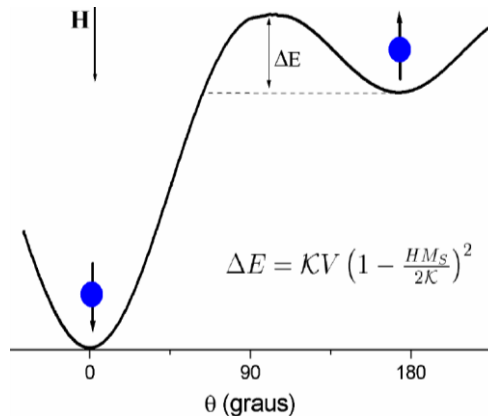


Figura 2.22: Ilustração gráfica dos níveis de energia de uma nanopartícula de volume V e constante de anisotropia uniaxial K na presença de um campo magnético externo.

Além disso, nota-se que o valor da barreira de energia obtido com campo aplicado deve ser igual à energia que separa um mínimo do máximo da equação (2.80), ou seja,

$$\Delta E = KV \left(1 - \frac{HM_S}{2k}\right)^2 \quad (2.81)$$

Para uma partícula de volume V , em uma temperatura T qualquer, é conveniente afirmar que a energia térmica necessária para fazer com que a partícula adquira um regime superparamagnético é $25K_B T$. Para temperaturas inferiores a temperatura de bloqueio, o campo coercivo que a partícula deve possuir para ter ativação térmica é quando a barreira de energia representada na equação (2.81) for reduzida a um valor crítico representado por $KV = 25K_B T$, logo.

$$\Delta E = KV \left(1 - \frac{H_C M_S}{2k}\right)^2 = 25K_B T \quad (2.82)$$

onde H_C é do campo coercivo que torna o material superparamagnético.

A função campo coercivo de um sistema de partícula como função temperatura é obtida realizando a substituição da expressão de T_B na equação (2,82), logo:

$$H_C = \frac{2K}{M_S} \left[1 - \left(\frac{25K_B T}{KV}\right)^{1/2}\right] = 0,48 \frac{2K}{M_S} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B}\right)^{1/2}\right] \quad (2.18)$$

onde o termo 0,48 foi inserido manualmente para corroborar com os resultados obtidos no do modelo de Stoner e Wohlfarth em $T = 0$ K ($H_C = 0,48(2K/M_S)$).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e a metodologias empregadas para sintetizar e caracterizar as amostras estudadas neste trabalho. Inicialmente serão apresentadas informações sobre o processo de síntese da nanopartículas através do método químico da co-precipitação convencional, bem como o modificado com a adição de precursores orgânicos. Em seguida, serão apresentadas as especificações técnicas das medidas e dos métodos utilizados nas caracterizações estruturais e magnéticas.

3.1 Informações sobre a síntese das amostras

Todas as amostras deste trabalho foram preparadas pelo método da co-precipitação seguindo os procedimentos reportados nos trabalhos de Lima e colaboradores [23,24], conforme fluxograma ilustrado na Figura 3.1. Para a síntese das nanopartículas de CoFe_2O_4 aqui estudadas, utilizou-se sais com alta pureza (99,99% ou superior) produzidos pela empresa Sigma-Aldrich, assim como, os precursores orgânicos (sacarose e glicerina).

A sacarose, também conhecida como açúcar comum ou de mesa, é um sólido orgânico com sabor doce, cristalino à temperatura ambiente e que possui boa solubilidade em água. Sua fórmula molecular é $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ e seu nome oficial pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) é α -D-glucopiranosose- β -D-frutofuranosil [23].

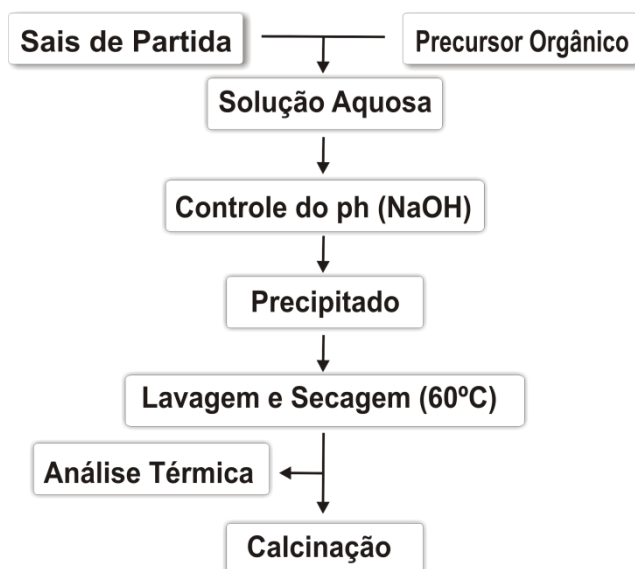


Figura 3.1: Fluxograma utilizado no processo de síntese das amostras de CoFe_2O_4 obtidas neste trabalho.

A sacarose é constituída por uma unidade de α -D-glicose e uma unidade de β -D-frutose. As duas unidades ligam-se uma à outra por uma ligação glicosídica entre o carbono 1 (C-1) da glicose e o carbono 2 (C-2) da frutose, conforme pode ser visualizado na Figura 3.2.

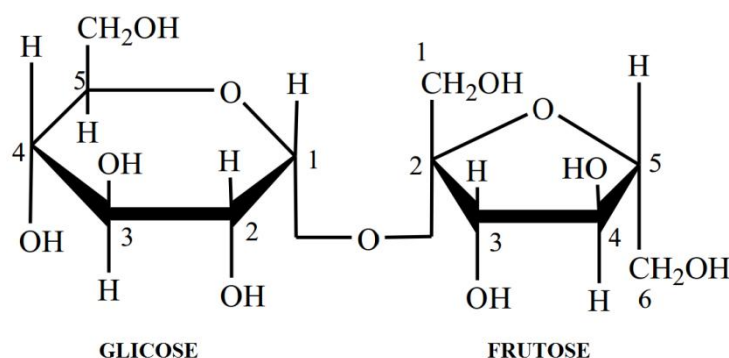


Figura 3.2: Estrutura molecular da sacarose [23].

Além da sacarose, foi utilizada também nos processos de sínteses da nanopartículas de ferrita de cobalto a glicerina. O termo glicerina ou glicerol, como também é conhecido, é o nome comercial do composto que possui nomenclatura IUPAC, propano-1,2,3-triol e possui fórmula molecular $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, conforme ilustra a Figura 3.3. A glicerina é um líquido incolor à temperatura ambiente, higroscópico, inodoro, viscoso e também possui sabor adocicado, além disso, é solúvel em água e em álcoois [23].

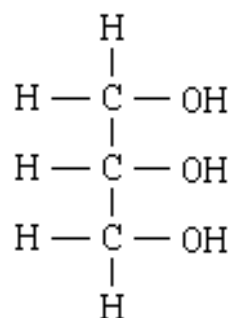
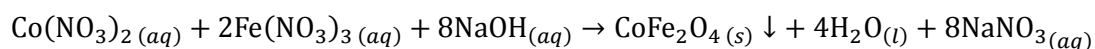


Figura 3.3: Estrutura molecular da glicerina.

3.1.1 Síntese da amostra de CoFe_2O_4 pura

Antes de iniciar o processo de obtenção das nanopartículas a partir da adição dos precursores orgânicos, foi preparada uma solução aquosa utilizando quantias estequiométricas de sais de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 20 mL de água destilada, a temperatura ambiente (25 °C). A solução obtida após a inserção dos sais de partida foi agitada mecanicamente (através de um agitador magnético) para atingir o maior grau de homogeneidade possível dos cátions metálicos na solução aquosa. Em seguida foi preparada uma solução, de 20 mL, de hidróxido de sódio (NaOH) numa concentração de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Mantendo a solução sob vigorosa agitação mecânica, a solução básica de NaOH (agente precipitante) foi adicionada lentamente para elevar o pH até 11. Foi realizado o controle do pH da solução para que fosse garantida a precipitação dos metais na solução. O processo de coprecipitação dessas amostras pode ser melhor representado pela reação química a seguir:



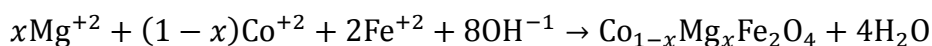
O precipitado resultante é coletado, centrifugado e lavado várias vezes para remover completamente o composto salino NaNO_3 e o excesso dos íons de Na^+ e OH^- . Após o processo de lavagem, o precipitado é levado para secagem, sendo aquecido a 60°C por 60 h para a retirada completa do excesso de água.

3.1.2 Síntese das amostras de CoFe_2O_4 com precursores orgânico

O processo de síntese das nanopartículas de CoFe_2O_4 pelo método da co-precipitação modificado foi realizado de forma semelhante ao processo de síntese das nanopartículas CoFe_2O_4 pura descrita na seção 3.1.1, a única diferença está associada ao acréscimo do precursor orgânico em diferentes concentrações (sacarose e glicerina; 5, 10, 15 e 20 mol.L⁻¹) após a dissolução completa dos sais. A precipitação da solução também foi obtida após o gotejamento de uma solução de NaOH (1 mol.L⁻¹) até atingir um pH de 11. Em seguida, o precipitado foi centrifugado e lavado várias vezes para remover o nitrato de sódio e, por fim, foi aquecido em 60°C até a retirada por completo do excesso de água.

3.1.3 Síntese das amostras de CoFe_2O_4 dopadas com Mg

Já as amostras da série $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0,1 \leq x \leq 0,5$) foram todas sintetizadas pelo método da co-precipitação modificado a partir de soluções aquosas (20 mL) contendo 0,020 mol.L⁻¹ de sacarose. As quantias estequiométricas dos nitratos de Co e Fe, bem como do cloreto de magnésio hexa-hidratado foram obtidas através do cálculo de balanceamento usando reação química a seguir.



O precipitado da série de amostras da série $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0,1 \leq x \leq 0,5$) foi obtida gotejando uma solução de NaOH (1 mol.L⁻¹) até atingir um pH de 11 e em seguida o precipitado foi centrifugado e lavado para remover os íons de Na⁺ e Cl⁻. No final, o precursor foi aquecido em 60°C por 60 h para a retirada por completo do excesso de água.

Ao final de todos os processos de síntese das nanopartículas de ferrita de cobalto estudadas neste trabalho, o precursor seco resultante foi submetido às medidas de análises térmicas do tipo DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) e TG (*Thermogravimetry*) usando os equipamentos comerciais de análise térmica Q10 e Q50, respectivamente, ambos produzidos pela TA instrumets.

As medidas de DSC e TG no precursor dessas nanopartículas foram realizadas entre as temperaturas de 25 a 550 °C usando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min mantidas sob fluxo de Argônio (Ar). Após as análises DSC/TG, foram escolhidos os parâmetros

térmicos, os quais os precursores foram submetidos a processo de calcinação em atmosfera ambiente usando um forno do tipo mufla para obtenção das nanopartículas.

3.2 Caracterização estrutural

3.2.1 Difração de raios X convencional

A estrutura cristalina de todas as amostras policristalinas de CoFe_2O_4 estudadas neste trabalho foram determinadas através do padrão de difração de raios X usando um difratômetro convencional da marca Rigaku DMAX100 com radiação $\text{K}\alpha$ do Cu e Co, configurado numa geometria Bragg-Brentano. Os dados foram coletados, no modo θ - 2θ contínuo, com passo de $0,02^\circ$ e velocidade de *scan* de $0,5^\circ/\text{min}$ operado num regime de corrente e tensão fixa em 40 mA e 40 kV, respectivamente.

As fases foram identificadas usando o programa comercial da Panalytical *X'Pert HighScore Plus*, associado com um banco de dados PDF-2 do ICDD (*International Center for Diffraction Data*). Em seguida, foi realizado um estudo cristalográfico no padrão DRX usando o método de refinamento Rietveld usando o programa DBWSTools2.3 como descrito por Young e colaboradores [61, 62]. Todos os padrões de difração de raios X foram ajustados usando a função perfil pseudo-Voigt devido sua estabilidade no refinamento, bem como por ser a função perfil utilizada nos trabalhos reportados pelas referências [22-24].

3.3 Microscopia

As análises da morfologia das nanopartículas de CoFe_2O_4 foram realizadas usando imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica transmissão (MET). As análises dessas técnicas foram realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano/CNPEM, Brasil), usando o microscópio de varredura *field emission* 6330 e um de transmissão HRTEM-3010 ambos da JEOL.

3.4 Absorção de raios X

As medidas de absorção de raios X realizadas na borda K dos íons de Co e do Fe foram obtidas no modo transmissão usando a linha de luz D04B – XASF1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) localizado em Campinas-SP [63]. Os dados foram coletados a temperatura ambiente. Folhas metálicas padrão de cobalto (Co^0) e de ferro (Fe^0) foram adicionadas ao aparato experimental com o objetivo de calibrar a posição das oscilações em energia. As medidas foram realizadas no intervalo entre 6992 a 7663 para a borda K do Fe e entre 7611 a 8813 eV para a borda K do Co. Todos os espectros foram obtidos com um passo em energia de 2 eV e durante 2s/ponto, além disso, foram coletado 4 espectros de cada amostra com o objetivo de melhorar a relação sinal-ruído presente nas medidas.

As análises dos espectros de absorção na região XANES e EXAFS foram realizadas com auxílio do pacote IFEFFIT [64]. A extração de informações qualitativas e quantitativas dos espectros foram obtidas com auxílio dos programas Athena e Artemis que fazem parte do pacote IFEFFIT. As análises da região XANES foram feitas de forma qualitativas usando amostras padrão e através de simulações computacionais usando o programa FEFF7 [65,66]. Neste último caso, foi usado o programa Atoms, o qual é acoplado ao FEFF7. O programa Feff7 permite analisar *clusters* de CoFe_2O_4 cúbico (grupo espacial $Fd\bar{3}m$) de até 12 Å de raio. Vale ressaltar que os resultados de simulação dos espectros para *clusters* com essa dimensão podem ser considerados como os mesmos resultados para materiais na forma massiva.

3.5 Caracterização magnética

Algumas medidas de magnetização foram realizadas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM, do inglês *vibrating sample magnetometer*), modelo 7410 da Lakeshore, localizado no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT) da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). Para essas medidas foram utilizados campos magnéticos de até 2 T para obter as medidas magnéticas como função do campo aplicado a temperatura ambiente.

Além do magnetômetro VSM, foi utilizado também do LMBT um sistema de medidas de propriedades magnéticas (MPMS, do inglês *Magnetic Property Measurement*

System) evercool constituído de um sensor supercondutor de interferência quântica (SQUID) produzido pela Quantum Design. O magnetômetro MPMS é um sistema de instrumentação de alta tecnologia, projetado para estudar propriedades magnéticas de amostras que apresentam momento magnético de até 10^{-8} emu, através da utilização de seu sensor SQUID. O magneto supercondutor presente neste MPMS possui a capacidade de produzir campos magnéticos de $7 \cdot 10^4$ Oe, além disso, esse magnetômetro possui um sistema de controle de temperatura de alto desempenho que permite medidas rápidas e precisas sobre um intervalo de temperatura de 2 a 350 K.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais da caracterização estrutural e magnética das nanopartículas de CoFe_2O_4 pura, sintetizadas com diferentes concentração de precursores orgânicos e dopadas com diferentes concentrações de íons de Mg^{+2} .

4.1 Caracterização Estrutural

As medidas de DSC e TG dos precursores da ferrita de cobalto sintetizados com e sem a adição dos precursores orgânicos (sacarose e glicerina) estão ilustradas da Figura 4.1. Nestes resultados verifica-se a presença de um pico endotérmico na curva de DSC e uma perda de massa na curva da TG entre a região de temperatura de 30 – 180 °C, mais evidenciada nos precursores obtidos com os precursores orgânicos. Essas transições estão diretamente relacionadas ao processo de evaporação das moléculas de água do precursor e possivelmente devido ao início do processo de formação das nanopartículas de CoFe_2O_4 .

Além disso, verifica-se também a presença de um pico entre 180 e 250 °C nos precursores preparados com sacarose e glicerina, em contraste com a curva do precursor puro. Associando os resultados mostrados pelas duas técnicas, de DSC e TG, observa-se que nessa região de temperatura uma perda significativa de massa de aproximadamente de 5 e 10% para as amostras sintetizadas com glicerina e da sacarose, respectivamente. Essa perda de massa tem sido identificada como sendo proveniente do processo de decomposição das estruturas de carbono presentes na glicerina e da sacarose.

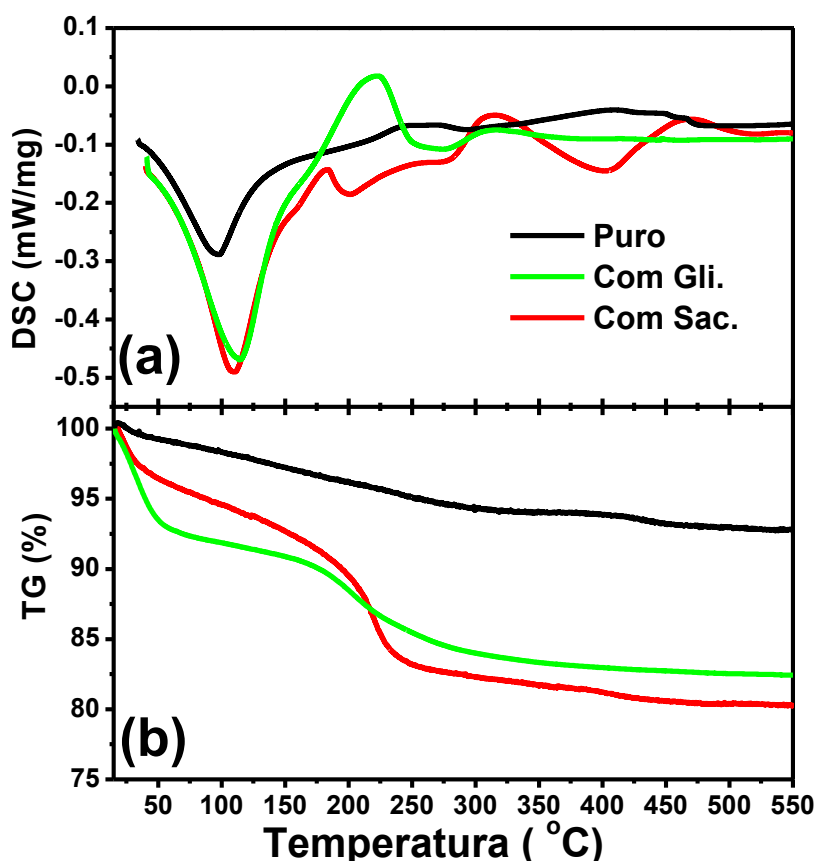


Figura 4.1: Medidas de (a) DSC e (b) TG dos precursores de CoFe_2O_4 sintetizados sem e com a adição de diferentes precursores orgânicos.

Já a perda de massa de cerca de 2% observada na região entre 250 e 315 °C pode estar associada a queima de uma pequena quantidade de átomos de carbono dos materiais orgânicos ainda presente no precursor. Além disso, observa-se nesse resultado um alargado pico endotérmico entre 315 – 475 °C na curva de DSC da amostra sintetizadas com sacarose, que tem sido interpretado por Wang e colaboradores [17], como sendo proveniente da perda de água estrutural.

Objetivando obter uma série de nanopartículas de CoFe_2O_4 com tamanhos diferenciados, o precursor da ferrita de cobalto puro foi submetido a um tratamento térmico, em diferentes temperaturas, durante 5 h em atmosfera ambiente usando um forno do tipo mufla. Na Figura 4.2 estão ilustrados os padrões de difração de raios X observados ($I_{\text{Obs.}}$), os calculados ($I_{\text{Calc.}}$) via método de refinamento Rietveld e a diferença ($I_{\text{Dif.}}$) entre as intensidades calculadas e observadas para a série de amostras de CoFe_2O_4 puras calcinadas em diferentes temperaturas durante 5 h. O valor inicial da temperatura de calcinação foi escolhido devido sua proximidade da temperatura final da decomposição da maior parte do precursor orgânico, revelado nas análises de DSC e TG. As análises dos padrões de DRX

ilustrados na Figura 4.2 revelam que todas as amostras de ferrita de cobalto apresentam fase única com estrutura do tipo espinélio, identificadas em um sistema cristalino cúbico e pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$.

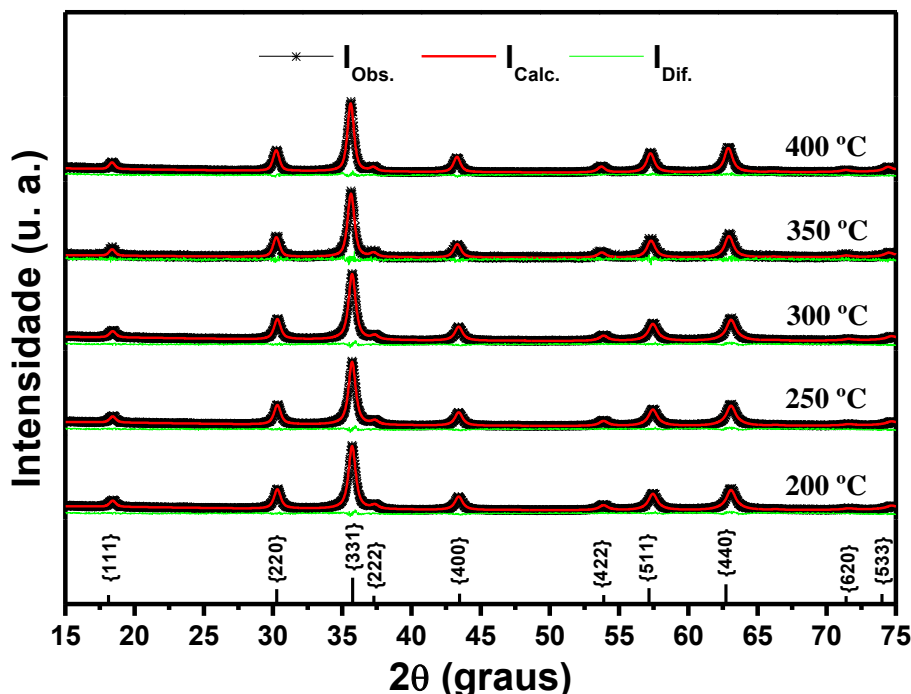


Figura 4.2: Padrões de DRX da série de amostra de CoFe_2O_4 calcinado em diferentes temperaturas por 5 h. Os índices de Miller (hkl) indicam os planos cristalino do CoFe_2O_4 na forma massiva reportado por Yunus e colaboradores [68].

A presença de picos de difração alargados nos padrões de DRX indicam que as amostras encontram-se em um estado nanoestruturado. Os parâmetros de rede das amostras extraídos das análises de refinamento Rietveld, mostram que a amostra de CoFe_2O_4 pura e calcinada em 400°C, por exemplo, apresentou parâmetros de rede $a = b = c = 8,3323(8) \text{ \AA}$, que é relativamente menor que o valor de $8,39 \text{ \AA}$ reportado para a ferrita de cobalto na forma massiva [10,12-14].

De acordo com Yoon e colaboradores [69], este comportamento pode está diretamente relacionado a não estequiometria do composto, pois geralmente é inevitável a formação de uma pequena quantia de fase espúria de FeOOH ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ durante o processo de síntese de nanopartículas de CoFe_2O_4 via o método da co-precipitação. Embora não tenha sido detectada a presença de fases espúrias nos padrões reportados na Figura 4.2, acredita-se que as variações nos parâmetros de rede destes compostos possam está associado à formação nanopartículas de CoFe_2O_4 com regiões ricas em cobalto

($\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$), bem como possíveis defeitos na estrutura, como por exemplo, a formação de $\text{CoFe}_{2-x}\square_x\text{O}_4$, onde \square representa uma vacância de ferro, conforme reportado por Yoon e colaboradores [69].

Objetivando verificar a influência do precursor orgânico no processo de síntese das nanopartículas de CoFe_2O_4 sintetizadas via o método da co-precipitação, foram adicionadas diferentes concentrações de sacarose e glicerina durante o processo de síntese das nanopartículas. Com o intuito de minimizar a influência da presença de átomos de carbono nas amostras todos os precursores das nanopartículas de CoFe_2O_4 sintetizados com a adição de precursores orgânicos foram calcinados em 250 °C por 5 h, esta temperatura foi escolhida tomando como base as medidas de DSC e TG, visto que, representa aproximadamente a temperatura final da queima do material orgânico em ambos os sistemas.

As Figuras 4.3a e b ilustram os padrões de DRX da série de amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com diferentes concentrações de glicerina e sacarose, calcinadas a uma temperatura de 250 °C por 5 h. As análises de todos esses padrões de DRX também revelam que as amostras desses sistemas apresentaram fase única identificadas em um sistema cristalino cúbico e pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Em ambos os resultados nota-se um leve deslocamento da posição do pico para a região de mais baixo ângulo em função da concentração dos precursores orgânicos. Acredita-se que este fenômeno está diretamente correlacionado a um aumento nos parâmetros de redes destes compostos. Esta hipótese pode ser confirmada através dos parâmetros de rede obtidos pelo refinamento Rietveld. A amostra de CoFe_2O_4 pura, e sintetizada com 0,020 mol.L⁻¹ de sacarose e glicerina, por exemplo, apresentaram parâmetros de rede iguais a 8.2806(1) Å, 8.2973(1) e 8.3081(1) Å, respectivamente.

Embora essa variação nos parâmetros de rede da CoFe_2O_4 obtida via o método da co-precipitação possa indicar uma modificação no fator de ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos presentes neste composto, acredita-se que as variações nos parâmetros de rede dessas nanopartículas também estão diretamente correlacionadas a uma possível redução do tamanho do cristalito das nanopartículas. De acordo com os estudos reportado por Kim et al. [16] e Blaskov et al. [70], a diminuição do tamanho do cristalitos nas nanopartículas de ferrita de cobalto pode favorecer uma grande alteração do parâmetro de rede das nanopartículas.

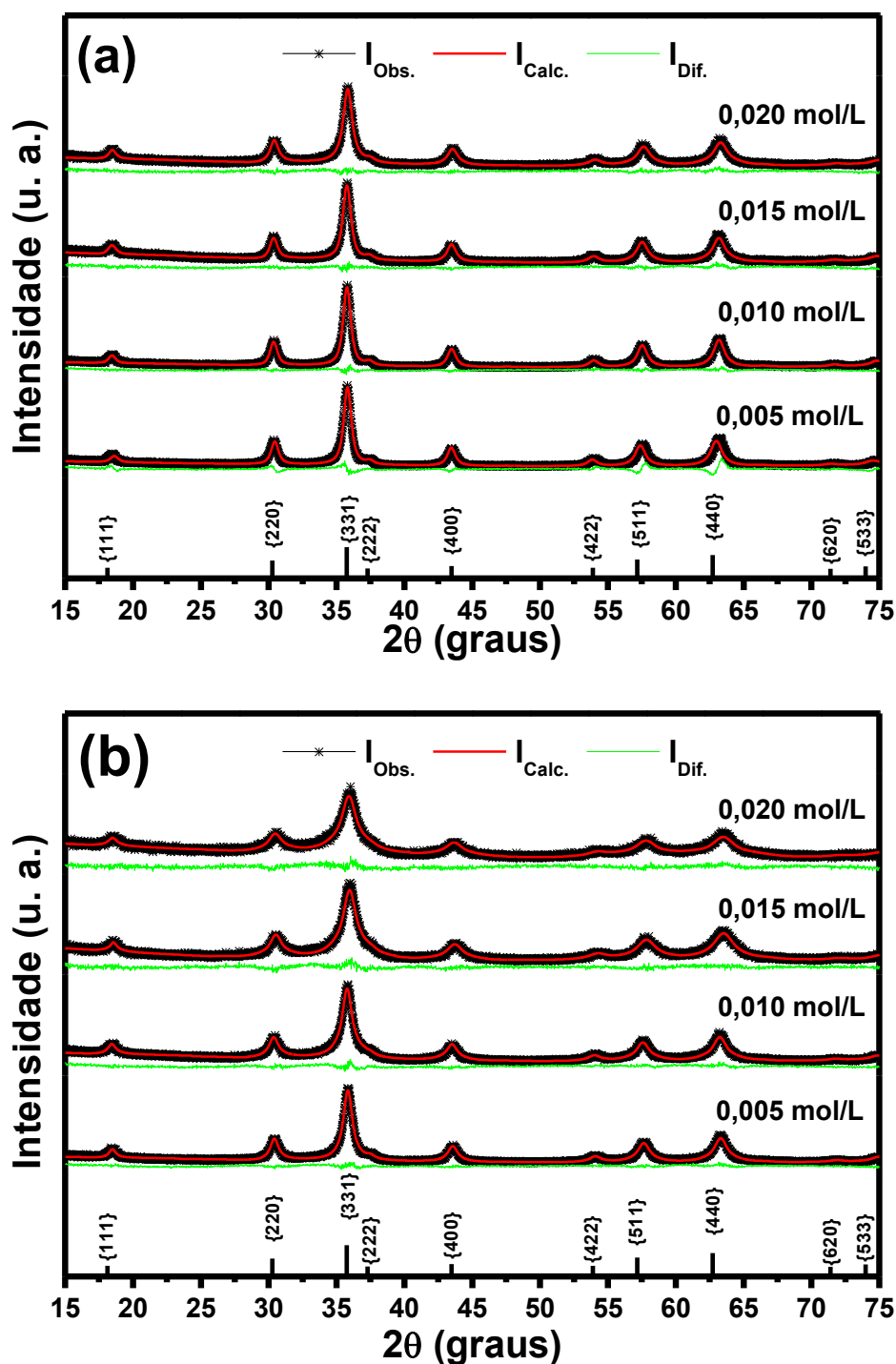


Figura 4.3: Padrões de DRX da série de amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com diferentes concentrações de (a) glicerina e (b) sacarose, todas calcinadas a uma temperatura de 250 °C por 5 h. Os índices de Miller (hkl) indicam os planos cristalinos da ferrita de cobalto na forma massiva reportado por Yunus e colaboradores [68].

Do ponto de vista qualitativo, a hipótese da redução do tamanho de cristalitos das nanopartículas de CoFe_2O_4 sintetizadas com a adição dos precursores orgânicos pode ser evidenciada através do crescente alargamento dos picos como função da concentração de

glicerina e sacarose. No caso particular dos padrões de DRX das amostras sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de glicerina e sacarose, que estão representados na Figura 4.4, observa-se um nítido alargamento dos picos quando comparados com a medida de DRX realizadas no sistema de CoFe_2O_4 pura. Acredita-se que o crescente alargamento dos picos como função da concentração de precursores orgânicos está diretamente correlacionado a redução do tamanho do cristalito. Esta hipótese também pode ser confirmada quantitativamente através da obtenção do tamanho médio do cristalito das nanopartículas via a equação de Scherrer.

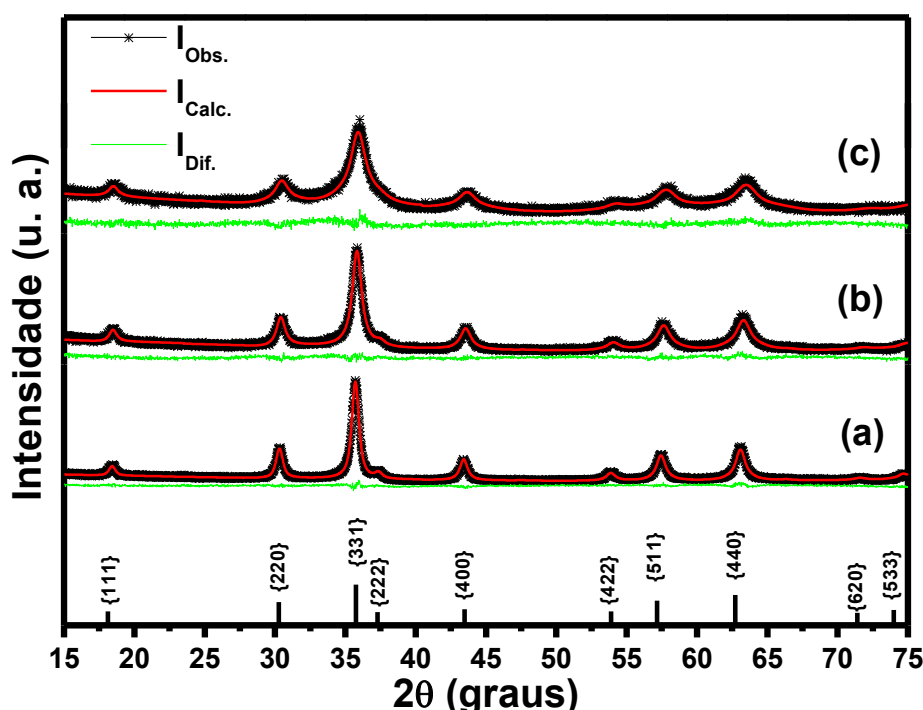


Figura 4.4: Padrões de DRX das nanopartículas de CoFe_2O_4 (a) pura e sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de (b) glicerina e (c) sacarose, todas calcinadas a uma temperatura de $250 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h. Os índices de Miller (hkl) indicam os planos cristalinos da ferrita de cobalto na forma massiva reportado por Yunus e colaboradores [68].

A dependência do tamanho médio de cristalito, estimados via equação de Scherrer, para a série de amostra de CoFe_2O_4 pura e sintetizadas com diferentes concentrações de glicerina e sacarose está ilustrada na Figura 4.5. Do ponto de vista quantitativo, observa-se no detalhe da referida figura um leve aumento do tamanho do cristalito das nanopartículas de CoFe_2O_4 pura como função da temperatura de calcinação. Esse aumento já era esperado, pois sabe-se que o aumento da temperatura de calcinação de qualquer composto favorece o aumento das nanopartículas devido o processo de aglomeração de dois ou mais cristalitos [22].

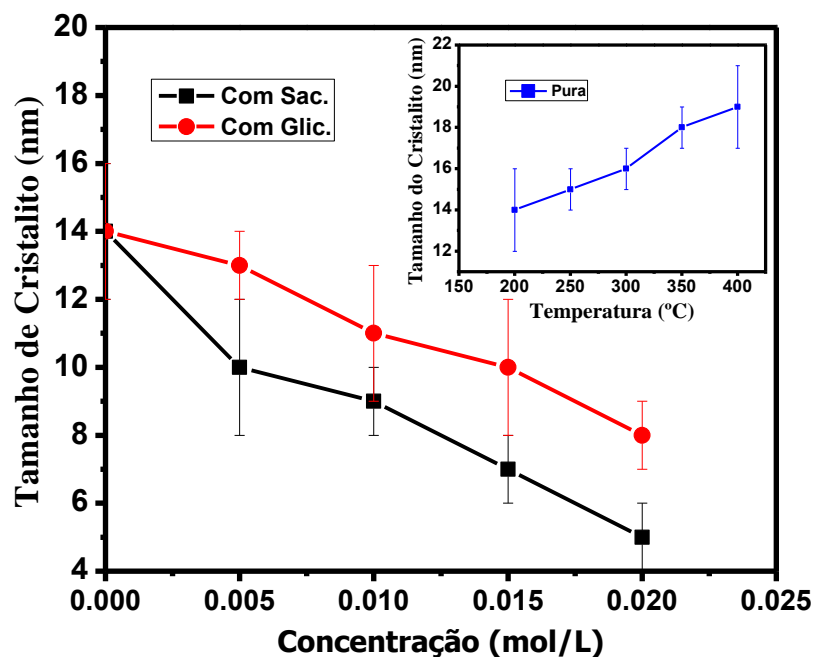


Figura 4.5: Tamanho do cristalito em função da concentração dos precursores orgânicos inserido no processo de síntese da série de nanopartículas de CoFe_2O_4 calcinadas em 250°C por 5 h. O detalhe mostra da variação do tamanho médio do cristalito da série de nanopartículas de CoFe_2O_4 pura e calcinadas em diferentes temperatura.

Por outro lado, verifica-se ainda nestes resultados uma elevada diminuição do tamanho do cristalito com o aumento da concentração da glicerina e sacarose no processo de síntese do composto. O tamanho médio do cristalito das nanopartículas de CoFe_2O_4 variam de $14(2)$ nm para amostra obtida sem adição do precursor orgânico para $8(1)$ e $5(1)$ nm para amostras sintetizadas na presença de $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de glicerina e sacarose, respectivamente. Este valores representam uma redução no tamanho do médio cristalito de aproximadamente 43 e 64 % para a amostra de CoFe_2O_4 sintetizadas com glicerina e sacarose, respectivamente.

Uma redução similar, não reportada neste trabalho, também foi observada em todas as séries de amostras sintetizadas com precursores orgânicos quando calcinadas em outras temperaturas. Este resultado indica que tanto a glicerina quanto a sacarose auxilia no controle do tamanho do cristalito, no entanto, nota-se que para essa propriedade em particular a sacarose apresenta ser mais eficaz no decréscimo do tamanho do cristalito. Este comportamento pode está diretamente relaciona ao fator quelante que a sacarose possui. Do ponto de vista físico-químico, acredita-se que a redução do tamanho do cristalito das nanopartículas de CoFe_2O_4 está diretamente vinculada a alta interação eletrostática que as

hidroxilas presentes no precursor orgânico, exercem sobre os íons dos metais de transição (Co^{+2} e Fe^{+3} no caso particular da ferrita de cobalto). Os íons metálicos quando capturados ligam-se de forma mais organizada e seletiva nas moléculas de sacarose, e durante todo o processo de nucleação para formação das nanopartículas de CoFe_2O_4 , a captura organizada dos íons pelas moléculas de sacarose provavelmente deve favorecer a criação de poros tridimensionais semelhantes a anéis que reduz o contato entre as moléculas, diminuindo cada vez mais a difusão de partículas e, conseqüentemente, evitando a sua coalescência, como foi observado por Souza e colaboradores [22] em outros tipos de óxidos.

Embora a equação de Scherrer tenha demonstrado significativas mudanças nos valores do tamanho de cristalitos, não é possível extrair, via equação de Scherrer, a influência da microdeformação (*microstrain*) gerada pela redução do tamanho cristalito, bem como pelo processo de dopagem. Com o objetivo de obter informações microestruturais, foram realizadas análises da microdeformação e também do tamanho médio do cristalito usando o método de Williamson-Hall [23], todas essas análises foram feitas tomando como base os dados da largura à meia altura e posições angulares obtidas durante o refinamento Rietveld.

Na Figura 4.6 estão exibidas as curvas de Williamson-Hall para todas as amostras de CoFe_2O_4 obtidas sem adição de agente quelante e calcinadas em diferentes temperaturas durante 5 h. Nesses resultados nota-se que todas as curvas têm uma semelhança de retas crescentes, este comportamento indica qualitativamente que todas as amostras apresentam microdeformação positiva, que fisicamente está correlacionada a uma expansão na rede. Por outro lado, observa-se também que as curvas referentes às amostras calcinadas em 200 °C apresentam baixo nível de homogeneidade, quando comparada com as demais curvas. Do ponto de vista físico, este fenômeno pode estar diretamente relacionado à baixa temperatura de síntese.

A taxa da microdeformação nessa série de amostras foi obtida através da regressão linear das curvas de Williamson-Hall usando a abordagem dos métodos dos mínimos quadrados e os resultados estão representados na Tabela I. Do ponto de vista quantitativo, as análises desses resultados confirmam a presença de microdeformação positiva em todas as amostras, além disso, é possível observar também neste resultado que a microdeformação diminui com o aumento da temperatura de síntese. Este comportamento já era esperado, pois o aumento na temperatura favorece a correção de possíveis falhas de

empilhamento presente no processo de crescimento do cristalito, possibilitando um aumento da ordem cristalina nas nanopartículas.

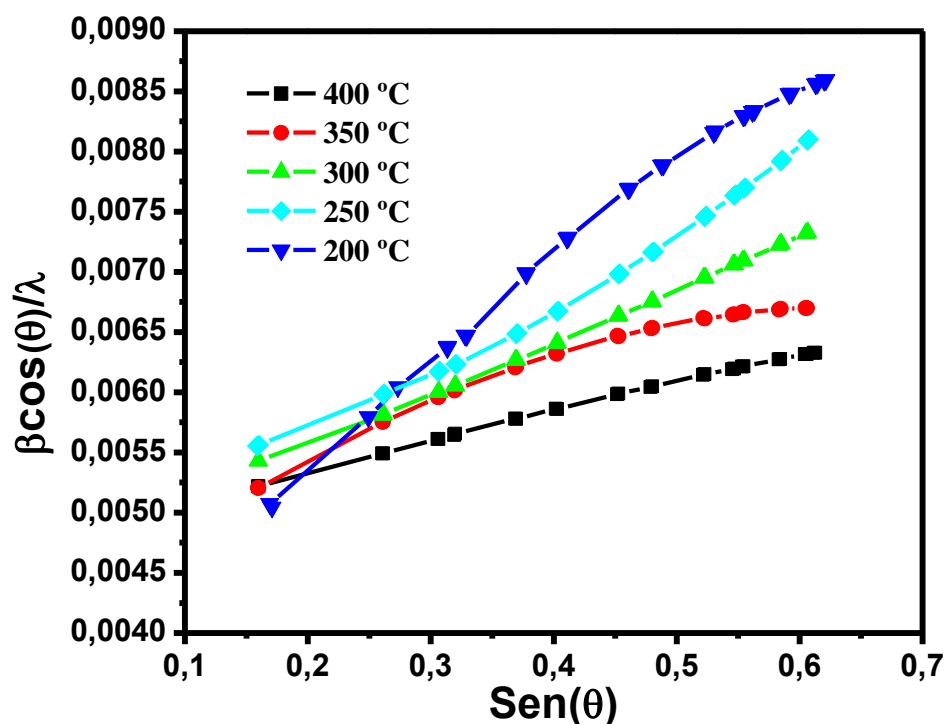


Figura 4.6: Curvas de Williamson-Hall da série de amostras de CoFe_2O_4 obtidas sem adição de agente quelante e calcinadas em diferentes temperaturas durante 5 h. As linhas sólidas são apenas uma guia para os olhos.

Tabela I: Dados obtidos no ajuste das curvas de Williamson-Hall da série de amostras de CoFe_2O_4 pura, calcinadas em diferentes temperaturas durante 5 h.

| Temperatura de calcinação (°C) | Microdeformação (%) | Tamanho do Cristalito (nm) | |
|-----------------------------------|------------------------|-------------------------------|----------|
| | | Williamson-Hall | Scherrer |
| 200 | 0,35 | 21(2) | 14(1) |
| 250 | 0,22 | 22(3) | 15(1) |
| 300 | 0,16 | 23(1) | 16(1) |
| 350 | 0,12 | 25(7) | 18(1) |
| 400 | 0,09 | 26(1) | 19(2) |

Além disso, também é possível observar neste resultado uma expressiva diferença entre os valores do tamanho médio do cristalito calculados pelos métodos de Williamson-

Hall e de Scherrer. Do ponto de vista estrutural, essa diferença pode estar diretamente correlacionada à falta de homogeneidade, muito provavelmente devido à larga distribuição de tamanho dos cristalitos das nanopartículas, assim como sua morfologia irregular, fato esse que poderá ser evidenciado estruturalmente por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura e/ou transmissão.

Objetivando estudar a influência dos precursores orgânicos no processo de crescimento das amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com adição de precursores orgânicos foi ilustrado na Figura 4.9 as curvas de Williamson-Hall para a série de amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com diferentes concentrações de glicerina e calcinadas a 250 °C por 5 h. Observa-se nas curvas Figura 4.7 uma homogeneidade superior ao da amostra de CoFe_2O_4 pura sintetizada na mesma temperatura, ilustrada na Figura 4.6. Além disso, observa-se também nesses resultados que a curva de Williamson-Hall da amostra sintetizada com uma concentração de 0,010 mol.L⁻¹ de glicerina (Figura 4.9b) apresentou um comportamento diferenciado das demais amostras. Este comportamento indica que essas nanopartículas sofreram uma contração na rede cristalina.

As informações quantitativas extraídas das curvas Williamson-Hall da série de amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com diferentes concentração de glicerina estão reportadas na Tabela II. As análises destes resultados revelam que os valores dos tamanhos de cristalito obtidos através dos ajustes das curvas de Williamson-Hall não são próximos dos valores encontrados pela equação de Scherrer. Embora essa diferença possa estar associada à morfologia da amostra, essa diferença de tamanho também indica que a glicerina não é tão eficaz no processo de redução do tamanho do cristalito. Além disso, observa-se a presença de microdeformação negativa para a amostra sintetizada com 0,010 mol.L⁻¹.

De forma similar ao estudo da homogeneidade e tamanho de cristalito realizado nas amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com de glicerina, foi realizado também um estudo com as amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com diferentes concentração de sacarose e calcinadas a 250°C por 5 h, e os resultados estão ilustrados na Figura 4.8. As análises destes resultados revelam que as amostras sintetizadas com 0,005, 0,010 e 0,020 mol.L⁻¹ de sacarose apresentaram um crescente grau de homogeneidade nas nanopartículas, em contraste com a reduzida homogeneização apresentada pela amostra sintetizadas com 0,015 mol.L⁻¹. A não homogeneidade apresentada nas amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas

tanto com $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose, assim como na amostra preparada com $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ de glicerina, indicam que essas concentrações de precursores orgânicos provavelmente induziram uma competição entre os fenômenos de contração e distensão na rede cristalina da CoFe_2O_4 durante o processo de crescimento dessas partículas.

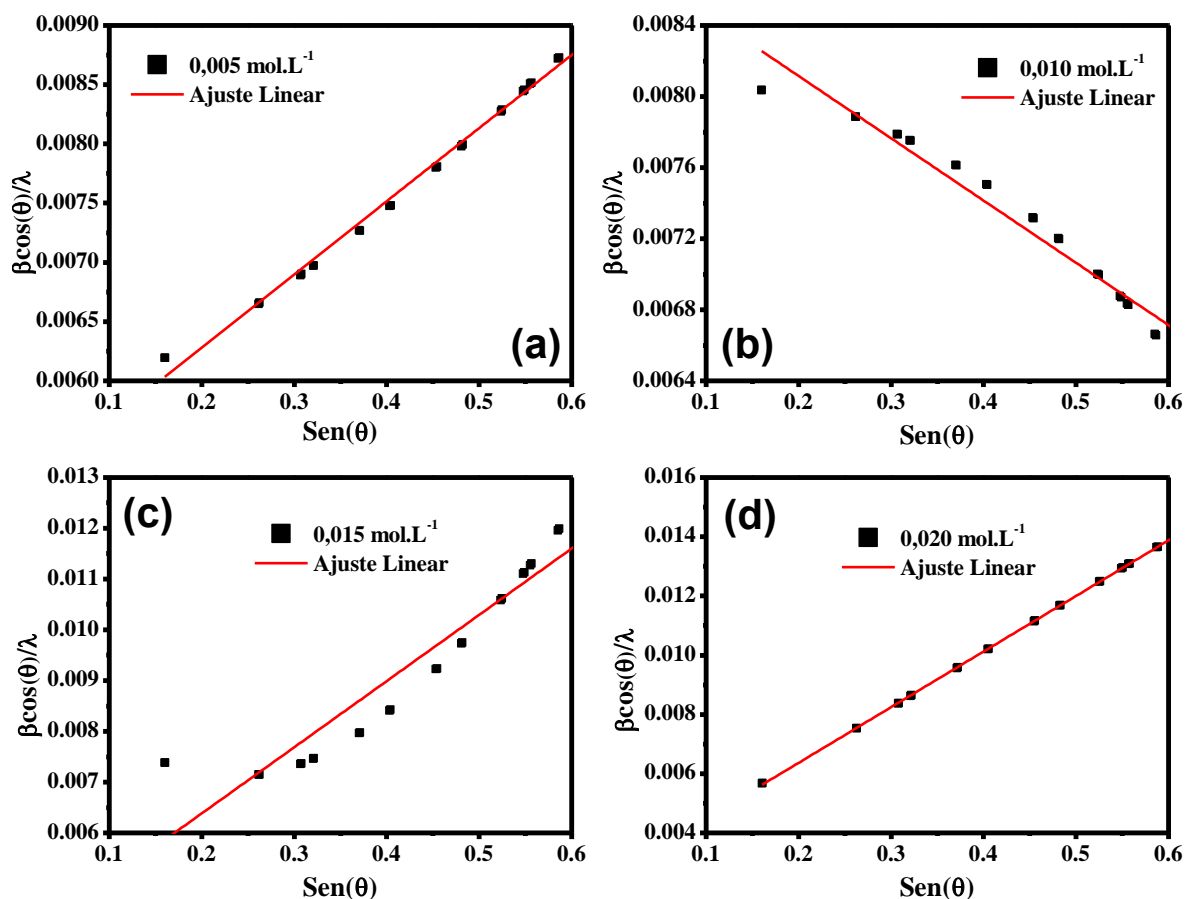


Figura 4.7: Curvas de Williamson-Hall da série de amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com (a) $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$, (b) $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$, (c) $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$ e (d) $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de glicerina e calcinadas em 250°C por 5 h.

Tabela II: Dados obtidos no ajuste das curvas de Williamson-Hall da série de amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com diferentes concentrações de glicerina e calcinadas em 250°C por 5h.

| Concentração de glicerina (mol.L^{-1}) | Microdeformação (%) | Tamanho do Cristalito (nm) | |
|---|---------------------|----------------------------|----------|
| | | Williamson-Hall | Scherrer |
| 0,005 | 0,26 | 20(2) | 13(1) |
| 0,010 | - 0,13 | 11(2) | 11(1) |
| 0,015 | 0,50 | 27(1) | 10(1) |
| 0,020 | 0,72 | 38(1) | 8(1) |

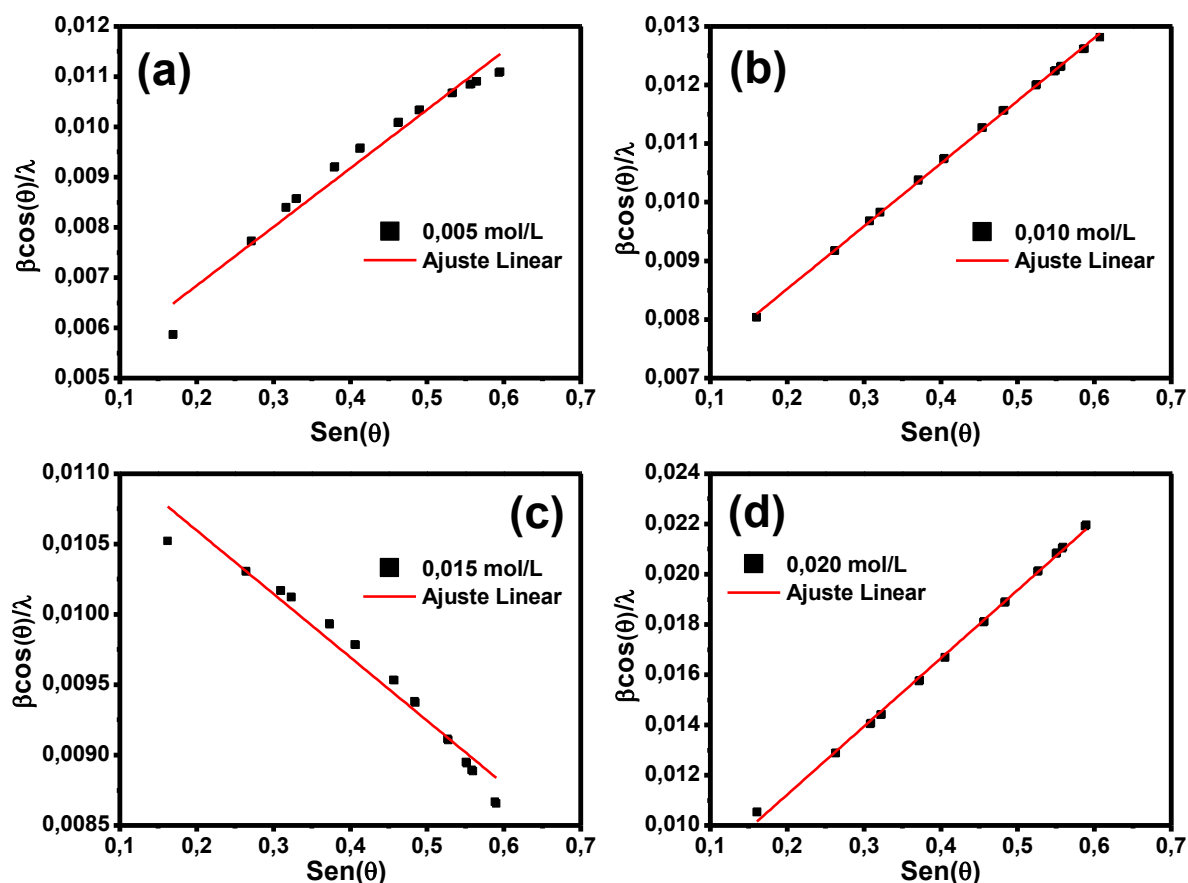


Figura 4.8: Curvas de Williamson-Hall da série de amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com (a) 0,005 mol.L⁻¹, (b) 0,010 mol.L⁻¹, (c) 0,015 mol.L⁻¹ e (d) 0,020 mol.L⁻¹ de sacarose e calcinadas em 250 °C por 5 h.

Tabela III: Dados obtidos no ajuste das curvas de Williamson-Hall da série de amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com diferentes concentrações de sacarose e calcinadas em 250 °C por 5 h.

| Concentração (mol.L ⁻¹) | Microdeformação (%) | Tamanho do Cristalito (nm) | |
|--|------------------------|-------------------------------|----------|
| | | Williamson-Hall | Scherrer |
| 0,005 | 0,446 | 22(2) | 10(1) |
| 0,010 | 0,411 | 17(1) | 9(1) |
| 0,015 | - 0,173 | 9(2) | 7(1) |
| 0,020 | 0,543 | 17(2) | 5(1) |

A presença de microdeformação negativa nas nanopartículas de CoFe_2O_4 sintetizadas com 0,015 mol.L⁻¹ de sacarose pode ser evidenciada quantitativamente através dos valores obtidos nos ajuste teórico que estão ilustrados na Tabela III. Além disso, estes

resultados revelam, exceto para a amostra sintetizada com 0,015 mol/L, um aumento da microdeformação das amostras com função da concentração de sacarose e ainda confirma a redução do tamanho médio do cristalito. Embora as análises das curvas de Williamson-Hall revelem que a inserção dos precursores orgânicos no processo de síntese da CoFe_2O_4 induz um aumento na homogeneidade das amostras e uma redução no tamanho do cristalito, não deve-se descartar a possibilidade da formação de *cluster* de nanopátulas de CoFe_2O_4 rica em cobalto nas amostras sintetizadas neste trabalho devido, principalmente, ao método de síntese utilizado, conforme foi reportado por Yoon e colaboradores [69].

Objetivando verificar o aspecto morfológico das nanopátulas de CoFe_2O_4 sintetizadas neste trabalho, foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) na amostra de CoFe_2O_4 pura e nas sintetizadas com a adição de 0,020 mol.L⁻¹ de sacarose e glicerina calcinadas em 200 e 400 °C por 5 h. Estas temperaturas foram escolhidas para contemplar o mínimo e máximo de temperatura de calcinação ao qual as nanopátulas de CoFe_2O foram submetidas neste trabalho. As imagens de MEV dessas amostras estão ilustradas na Figura 4.9. Nestes resultados observa-se uma suave redução do tamanho das nanopátulas em comparação com as amostra puras, além disso, em todos esses resultados verifica-se a presença de aglomerados de nanopátulas com morfologia aproximadamente esférica e com tamanho de partícula da ordem de aproximadamente 50 nm, o qual contrasta com os valores estimados pela técnica de DRX.

Do ponto de vista físico, esta diferença nos valores pode está associada ao baixo poder resolução do microscópio, que não consegue delimitar as regiões de contornos entre duas ou mais nanopátulas. Dessa forma, acredita-se que as nanopátulas observadas nessas imagens são aglomerados formados por vários cristalitos. Objetivando contornar a dificuldade de visualização dessas nanopátulas de CoFe_2O_4 , foram realizadas também medidas microscopia eletrônica de transmissão (MET) nas amostras CoFe_2O_4 pura e sintetizadas com 0,020 mol.L⁻¹ de precursor orgânico, todas calcinadas em 250°C por 5 h, essa temperatura foi escolhida para minimizar o efeito do carbono na qualidade da imagem ainda presente nas amostras.

A Figura 4.10 ilustra as imagens de MET das amostras de CoFe_2O_4 , calcinadas em 250 °C por 5 h, sem e com a adição de 0,020 mol.L⁻¹ de precursores orgânicos. Nas imagens das amostras de CoFe_2O_4 pura (Figura 4.12a) observa-se a presença de nanopátulas com morfologia não bem definida e alta distribuição de tamanho.

Entretanto, a análise das imagens de MET das amostras sintetizadas com sacarose (Figura 4.12b) e glicerina (Figura 4.12c) revelam que as nanopartículas apresentam forma mais regulares tendendo a esferas.

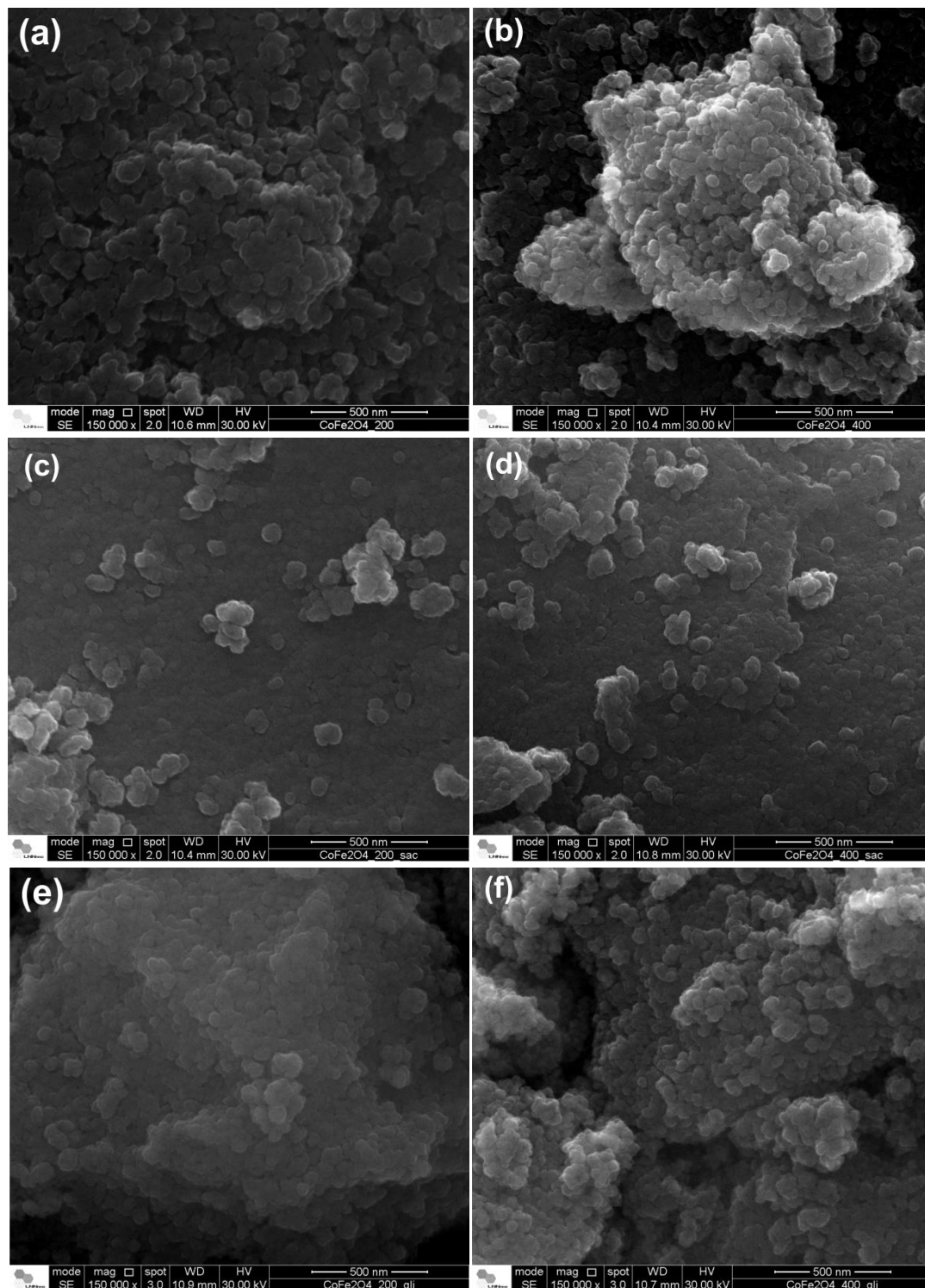


Figura 4.9: Imagens de MEV das nanopartículas de CoFe_2O_4 calcinadas em 200 °C e obtidas (a) sem adição de agente quelante, com adição de 0,020 mol.L⁻¹ de (c) sacarose e (e) glicerina e calcinadas em 400 °C e obtidas (b) sem adição de agente quelante, com adição de 0,020 mol.L⁻¹ de (d) sacarose e (f) glicerina.

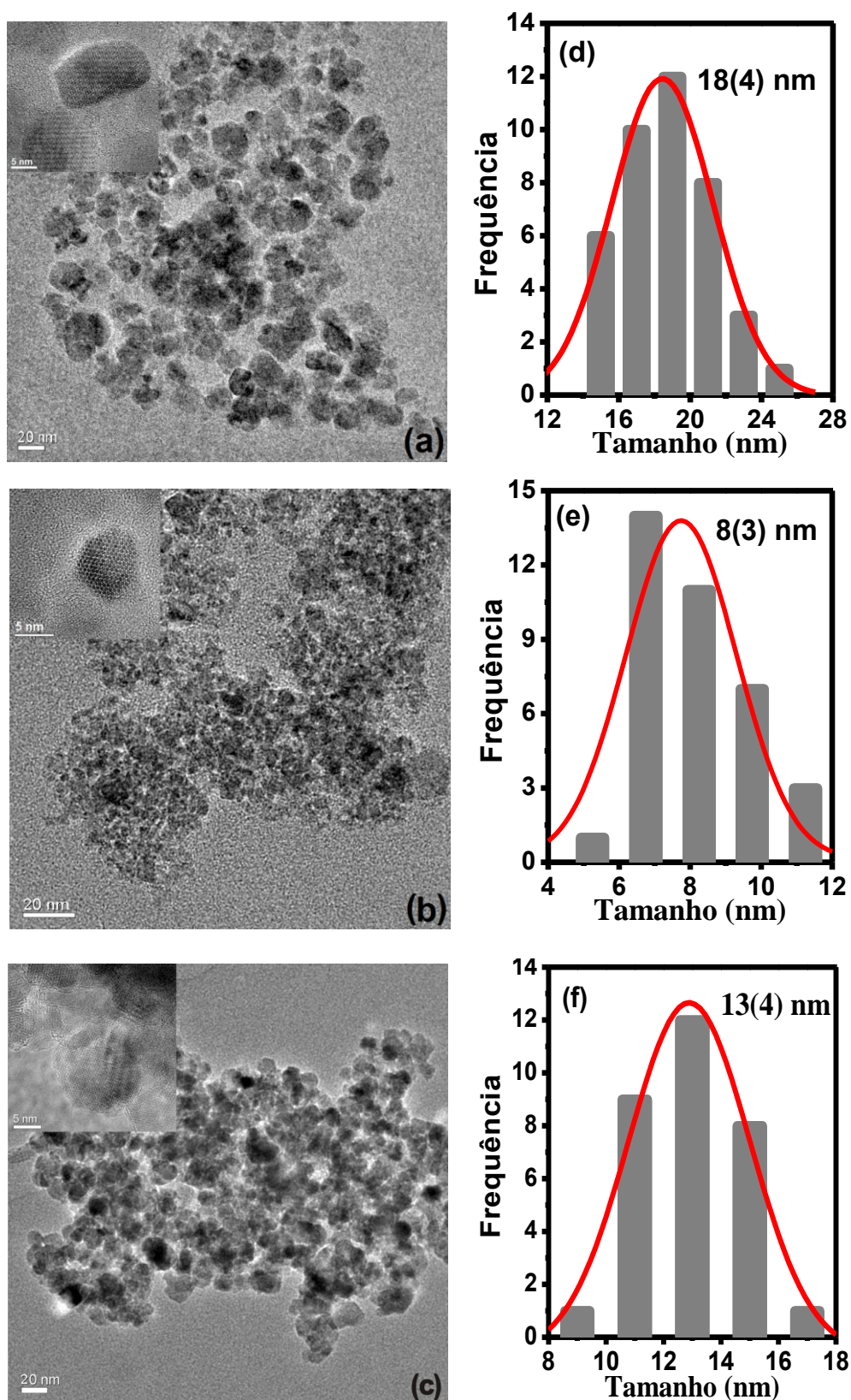


Figura 4.10: Imagens de MET das amostras de CoFe₂O₄ (a) pura e sintetizadas com 0,020 mol.L⁻¹ de (b) sacarose e (c) glicerina. O detalhe superior esquerdo mostra uma nanopartícula isolada de cada amostra. Histograma obtidos das imagens de MET das amostras de CoFe₂O₄ (d) pura e sintetizadas com 0,020 mol.L⁻¹ de (e) sacarose e (f) glicerina.

A grande variedade de forma e a alta distribuição de tamanho apresentada pelas amostras de CoFe_2O_4 pura e sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ pode ser um dos principais responsáveis pela diferença nos tamanhos dos cristalitos obtidos pelas curvas de Williamson-Hall e pela equação de Scherrer. Esta hipótese pode ser justificada pela proximidade dos valores dos tamanhos dos cristalitos da amostra sintetizada com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose e calcinada por 250°C por 5 h, que apresentaram forma mais regulares.

Além disso, a análise das imagens de MET de nanopartículas de CoFe_2O_4 isoladas, que estão ilustradas em detalhe da Figura 4.10, revelam também que o tamanho médio das nanopartículas está em razoável concordância com o valor médio do tamanho dos cristalitos estimados pela técnica de XRD utilizando a equação de Scherrer. Objetivando estimar o tamanho médio das nanopartículas observado nas imagens de MET destas amostras, foi confeccionado um histograma da distribuição de tamanho das nanopartículas presentes em cada amostra.

Os histogramas das nanopartículas de CoFe_2O_4 pura e sintetizada com a adição de dos precursores orgânicos foram obtidos com o auxílio do programa Digital Micrograph da Gatan estão ilustrados ao lado direito da na Figura 4.10. A função de distribuição de tamanho empírica, representada pelas barras sólidas, foi ajustada com o auxílio da uma função de distribuição de tamanho teórica do tipo gaussiana (linha sólida). O tamanho médio das nanopartículas obtidos através do ajuste destas curvas foram 18(4), 13(4) e 8(3) nm para as amostra de CoFe_2O_4 pura e sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de glicerina e sacarose, respectivamente. Do ponto de vista estrutural, estes valores estão de acordo com o valor estimado pelos dados de DRX usando a equação de Scherrer quando se considera a barra de erros.

Outra etapa do trabalho foi em estudar estrutura local dos íons de Co e Fe na estrutura da CoFe_2O_4 e correlacionar com os dados estruturais apresentados anteriormente, principalmente, com os dados de difração de raios X. Na Figura 4.11 estão ilustrados os espectros de absorção de raios X, na região XANES, das bordas K dos íons de Co e Fe presentes na amostra de CoFe_2O_4 pura e em amostras padrões de óxidos de cobalto e ferro, bem como os espectros simulados no FEFF7 [65,66]. Nestes resultados observa-se uma nítida diferença entre os perfis dos espectros de absorção da CoFe_2O_4 pura obtido experimentalmente quando comparada com os espectros da CoFe_2O_4 simulados no FEFF7.

Acredita-se que essa diferença pode estar diretamente correlacionada à distribuição catiônica dos íons de Co e Fe entre os sítios tetraédricos e octaédricos das nanopartículas.

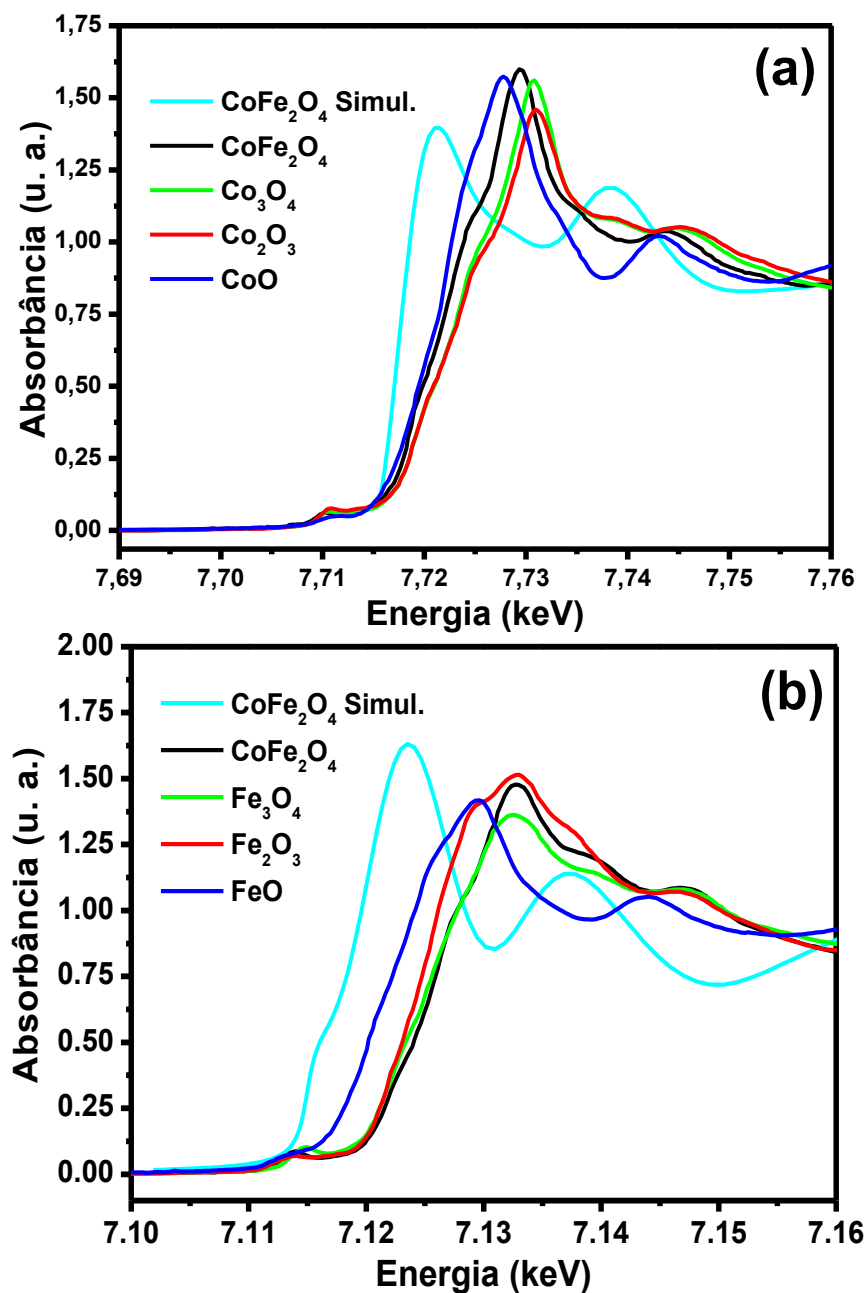


Figura 4.11: Espectros de absorção de raios X nas bordas K do (a) cobalto e (b) ferro na amostra de CoFe₂O₄ pura e das amostras padrões de óxidos de ferro e cobalto.

Esta hipótese pode ser confirmada através da comparação entre os perfis dos espectros de absorção das amostras de CoFe₂O₄ pura e dos espectros das amostras padrões, em especial os padrões experimentais de Co₂O₃, Co₃O₄, Fe₂O₃ e Fe₃O₄. A similaridade entre esses padrões indicam uma possível existência de íons Co⁺³, bem como Fe⁺² na matriz da amostra de CoFe₂O₄ pura. Do ponto de vista quantitativo, um estudo realizado no

Atenas, usando combinações lineares dos padrões experimentais reportados na Figura 4.13a, revelou que a amostra de CoFe_2O_4 pura possui aproximadamente 5% de íons de Co^{+3} e cerca de 20% de íons Fe^{+2} .

Com o intuito de obter informações quantitativas sobre a influência dos precursores orgânicos sobre a estrutura local íons de Co e Fe presentes nas séries de amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com glicerina e sacarose foram realizadas medidas de absorção de raios X (XANES e EXAFS) na borda K dos elementos de transição usando a linha de luz D04B, no modo de transmissão e a temperatura ambiente. Em todas essas amostras foi selecionada uma faixa, na região EXAFS, entre $\Delta k = 2,0 - 9,0 \text{ \AA}^{-1}$ para aplicar a Transformada de Fourier (TF), esta faixa foi selecionada para reduzir o ruído da região EXAFS e facilitar o estudo da estrutural local do átomo absorvedor.

Na Figura 4.12 estão ilustrados os espectros XANES obtidos na borda K do Fe, bem como as transformadas de Fourier do sinal EXAFS da série de amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com diferentes concentrações de glicerina e sacarose. Observa-se nestes resultados a existência de picos na região de pré-borda de todos os espectros, que têm sido atribuídos às transições proibidas. Já a ligeira mudança na intensidade do pico mais intenso da região XANES, está diretamente associada à variação da densidade de estados desocupados no subnível p, devido à inserção dos precursores orgânicos.

A comparação entre o valor da posição em energia da borda de absorção da amostra de CoFe_2O_4 pura com a energia da borda de absorção do Fe metálico a 300 K (7112,0 eV), por exemplo, revela que a borda de absorção da ferrita de cobalto pura é deslocada para mais alta energia com um valor de 7126,0 eV. Esta diferença está diretamente correlacionada ao processo de oxidação do Fe metálico, já quando se compara a posição da borda de absorção do CoFe_2O_4 puro com a borda da amostra de sintetizada com 0,020 mol.L⁻¹ de glicerina e sacarose verifica-se, nessa ordem, um suave deslocamento para 7125.9 e 7125.8 eV.

Embora a diferença máxima de aproximadamente -0,2 eV possa não ser considerada significativa do ponto de vista estrutural, essa variação pode estar diretamente relacionado à diminuição do estado de oxidação dos átomos de Fe presentes no material devido à presença de átomos de carbono presente na sacarose e glicerina. Ambos tiveram um papel de um agente redutor durante o processo de calcinação das amostras, através da eliminação de CO_2 e consequentemente reduzindo seu número de coordenação. Além

disso, a redução do tamanho dos cristalitos, bem como uma possível alteração nos raios iônicos médios dos íons Fe-O podem também ter contribuído nesse comportamento.

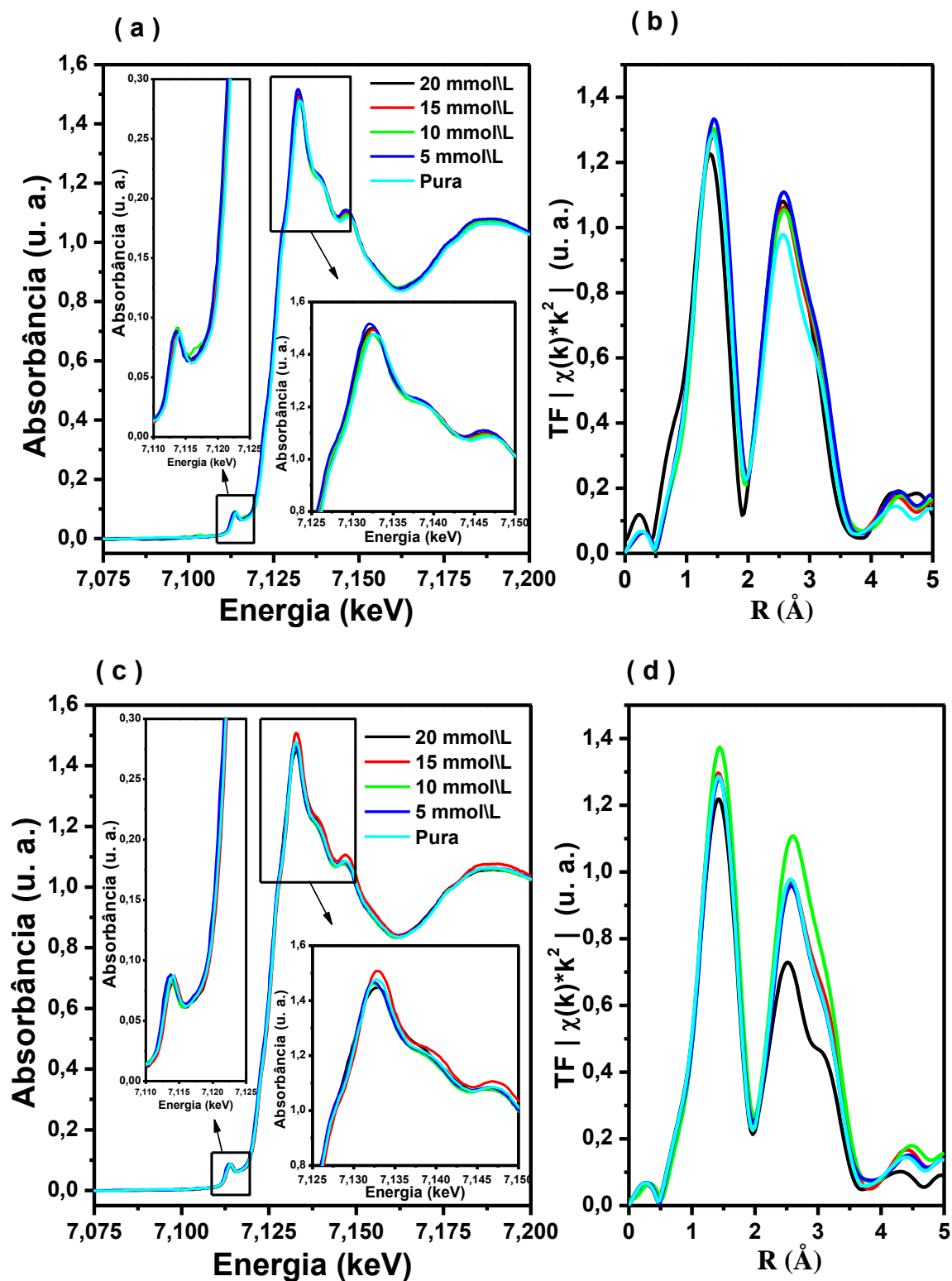


Figura 4.12: Espectros de absorção de raios X, região XANES, coletado na borda K do Fe, para as amostras pura e sintetizadas com diferentes concentrações de (a) glicerina e (c) sacarose. Transformada de Fourier da região EXAFS da amostra sintetizada com (b) glicerina e (d) sacarose.

Embora a diferença máxima de aproximadamente $-0,2$ eV possa não ser considerada significativa do ponto de vista estrutural, essa variação pode estar diretamente relacionado à diminuição do estado de oxidação dos átomos de Fe presentes no material devido à presença de átomos de carbono presente na sacarose e glicerina. Ambos tiveram um papel de um agente redutor durante o processo de calcinação das amostras, através da eliminação de CO_2 e consequentemente reduzindo seu número de coordenação. Além disso, a redução do tamanho dos cristalitos, bem como uma possível alteração nos raios iônicos médios dos íons Fe-O podem também ter contribuído nesse comportamento.

Embora as curvas de Williamson-Hall para as amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com diferentes concentrações de precursores orgânicos já indique uma expansão da célula unitária neste composto, a hipótese de expansão pode ser analisada também através da transformada de Fourier. Objetivando examinar a veracidade da hipótese de expansão da célula unitária e estudar a estrutura local dos átomos de Fe na matriz das amostras de CoFe_2O_4 sintetizada com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de precursor orgânico foi realizada uma análise sobre a posição média dos picos e da magnitude da transformada de Fourier reportada na Figuras 4.12. Do ponto de vista qualitativo, observa-se nas Figuras 4.12b e d uma variação nas distâncias média entre as ligações Fe-O, Fe-Fe e Fe-Co com o aumento da concentração de precursores orgânicos. A variação das posições dos picos para um maior valor de R com o aumento de concentração de precursores orgânicos reforça a hipótese de expansão da célula unitária e indica uma redução do estado de oxidação dos íons de Fe.

Objetivando obter informações quantitativamente sobre os íons presentes neste composto, foi realizado um ajuste teórico através da transformada de Fourier dos espectros de absorção de raios X coletados na borda K dos íons de Fe presente nas amostras de CoFe_2O_4 pura e sintetizados com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de precursores orgânicos. Os ajustes teóricos foram feitos o programa Artemis, que também faz parte do pacote IFFEFIT, usando $\Delta k = 2,0 - 9,0 \text{ \AA}^{-1}$ e $\Delta R = 1,0 - 3,5 \text{ \AA}$, esta faixa foi selecionada para reduzir o ruído da região EXAFS e facilitar o estudo da estrutura local dos átomos absorvedor.

Na Figura 4.13 são ilustrados os perfis experimentais e os ajustes teóricos da transformadas de Fourier dos espectros de absorção de raios X na borda K dos íons de Fe presentes nas amostras de CoFe_2O_4 pura e sintetizados com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de precursores orgânicos. Nesses resultados nota-se um aumento acentuado na base do primeiro pico na transformada de Fourier da amostra de CoFe_2O_4 sintetizados com glicerina quando

comparada com o da amostra pura. Este comportamento pode estar diretamente correlacionado à remoção do background deste espectro, bem como a possível existência de íons de carbono, esta hipótese é reforçada através das oscilações irreais geradas entre 0 – 1 Å no ajuste teórico.

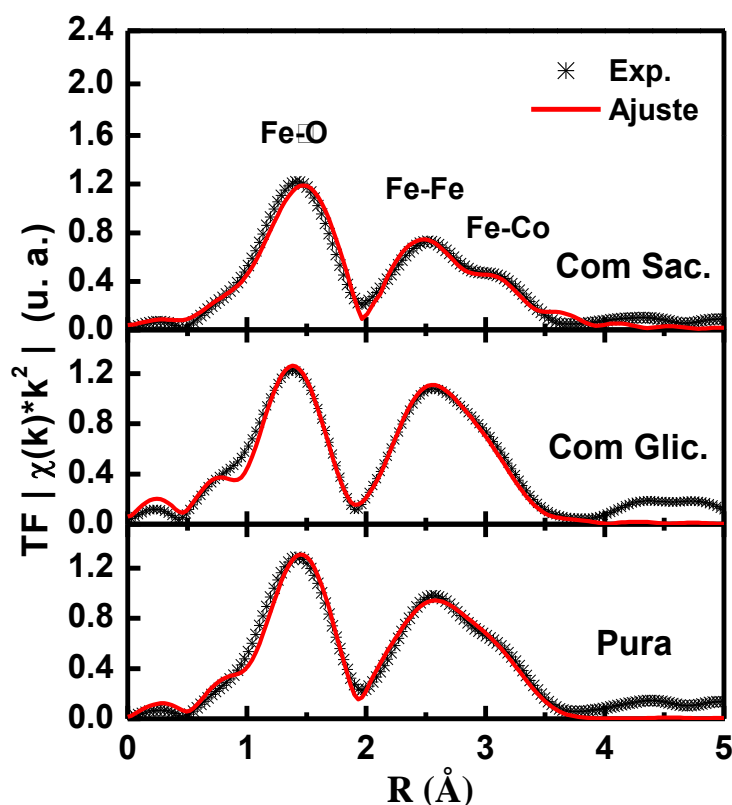


Figura 4.13: Ajustes das transformadas de Fourier dos espectros de absorção de raios X obtidos na borda K do Fe das amostras de CoFe_2O_4 pura e sintetizados com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de precursor orgânico.

Os valores do número de coordenação (N) e a distância média (D) entre o átomo absorvedor e o espalhador foram obtidos nos ajustes das transformada de Fourier e estão ilustrados na Tabela IV. As análises desses resultados revelam uma baixa magnitude na TF nos picos referentes à ligação Fe-Fe e Fe-Co, para a amostra preparada com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose. Este fato pode ser explicado pela diminuição do número coordenação dos átomos de Fe e Co. Do ponto de vista estrutural, este comportamento pode estar correlacionado com a redução do tamanho médio das nanopartículas.

Além desses resultados, nota-se também nos valores reportados na Tabela IV, que a inserção de $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de precursor orgânico induz um aumento nas distâncias médias entre os íons da CoFe_2O_4 . Este fenômeno pode estar diretamente correlacionado à sua influência organizacional durante o processo de crescimento dos cristalitos devido à

redução do efeito de coalescência, redução da interação eletrostática entre os íons, bem como a possível existência de íons de carbono entre as ligações.

Tabela IV: Dados obtidos nos ajustes das transformadas de Fourier dos espectros de absorção de raios X coletados na borda K do Fe das amostras de CoFe_2O_4 pura e sintetizados com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de precursor orgânico.

| Amostra | Ligação | N | D (Å) |
|--|---------|--------|----------|
| Pura | Fe - O | 3,6(5) | 2,012(8) |
| | Fe - Fe | 3,5(5) | 2,937(6) |
| | Fe - Co | 2,2(5) | 3,449(9) |
| Com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de Sacarose | Fe - O | 2,9(5) | 2,045(8) |
| | Fe - Fe | 2,2(5) | 2,970(7) |
| | Fe - Co | 2,1(5) | 3,482(9) |
| Com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de Glicerina | Fe - O | 3,5(5) | 2,082(1) |
| | Fe - Fe | 3,8(5) | 3,011(2) |
| | Fe - Co | 2,4(5) | 3,523(4) |

Objetivando obter informações quantitativas sobre a influência dos precursores orgânicos sobre a estrutura local íons de Co presentes nas séries de amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com diferentes concentrações de glicerina e sacarose foram realizadas também análises em na região XANES e EXAFS da borda K do Co. De forma a garantir a uniformidade das análises, a faixa da região EXAFS foi mantida igual ao das medidas na borda do Fe, entre $\Delta k = 2,0 - 9,0 \text{ Å}^{-1}$. A Figura 4.14 ilustra os espectros XANES, bem como as transformadas de Fourier (TF) do sinal EXAFS da série de amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com diferentes concentrações de precursor orgânico. De forma similar as medidas obtidas na borda K do Fe, nota-se também nestes resultados a existência de picos na região de pré-borda correlacionado a existência de cobalto metálico (Co^0) na estrutural do material.

De forma similar aos resultados observados na borda K do Fe não se verifica mudanças significativas na densidade de níveis desocupados no subnível p, em função da adição da sacarose e glicerina. Este comportamento indica que os precursores orgânicos adicionados no processo de síntese da CoFe_2O_4 não modificaram significativamente a estrutura eletrônica dos íons.

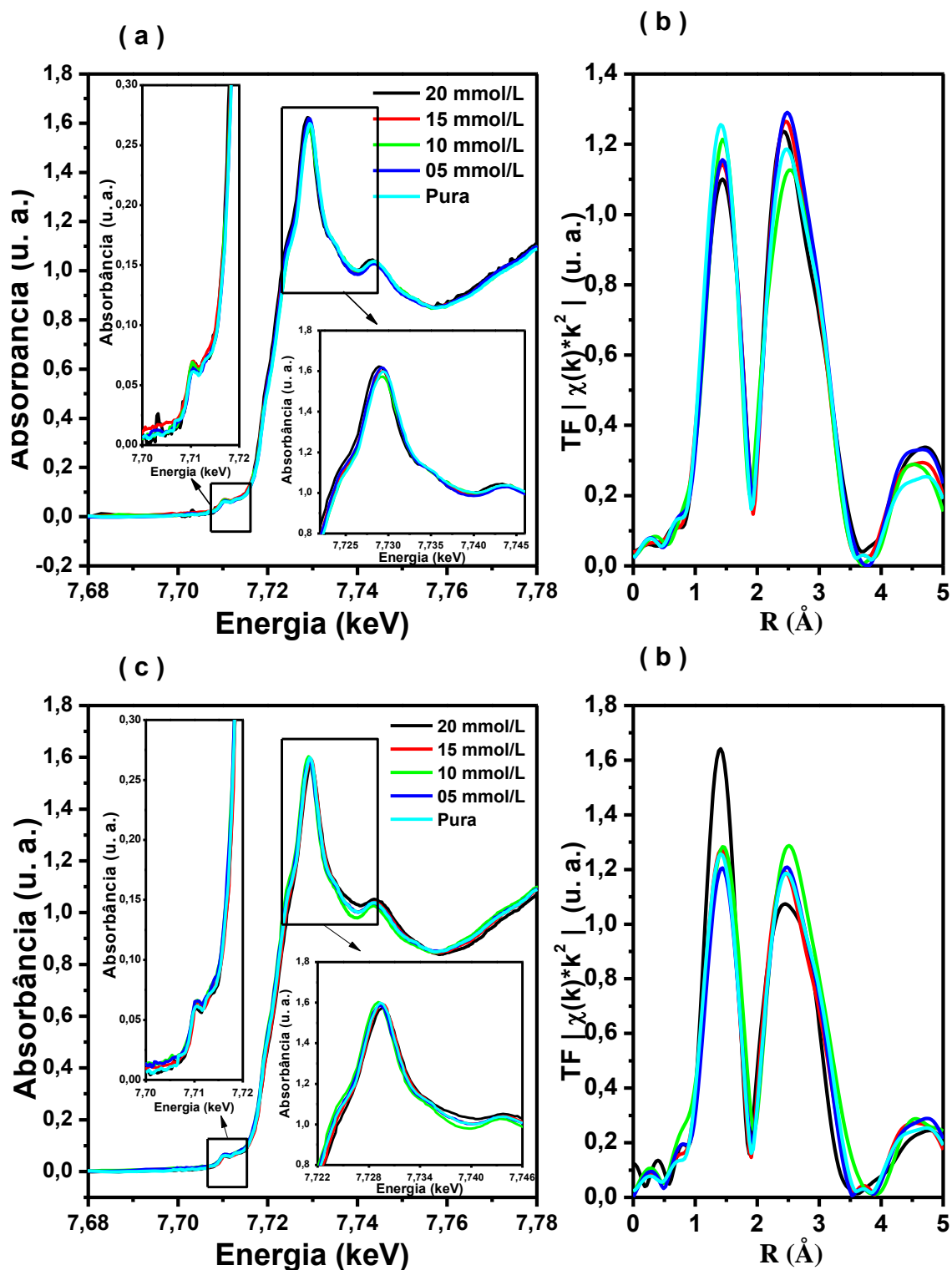


Figura 4.14: Espectros de absorção de raios X, região XANES, coletado na borda K do Co, para as amostras pura e sintetizadas com diferentes concentrações de (a) glicerina e (c) sacarose. Transformada de Fourier da região EXAFS da amostra sintetizada com (b) glicerina e (d) sacarose.

O estudo comparativo entre as posições, em energia, da borda K do Co na amostra de CoFe_2O_4 pura (7726,5 eV) em relação ao das amostras de CoFeO_4 sintetizadas com 0,020 mol.L⁻¹ de glicerina (7726,5 eV) e sacarose (7726,6 eV) revela uma leve variação no estado de oxidação do Co. Embora a diferença de 0,1 eV seja pequena, esse leve aumento na energia da borda de absorção da CoFe_2O_4 sintetizada com 0,020 mol.L⁻¹ de sacarose pode estar associado a presença ou aumento da quantidade de íons Co^{+3} na estrutura do CoFe_2O_4 .

Objetivando reforçar o conhecimento sobre a estrutura local dos íons de Co na matriz da CoFe_2O_4 , iniciou-se um ajuste teórico da transformada de Fourier dos espectros de absorção de raios X coletado na borda do Co, entre $\Delta k = 2,0 - 9,0 \text{ \AA}^{-1}$ e $\Delta R = 1,0 - 3,5 \text{ \AA}$, no entanto, os resultados dos ajustes não ficaram satisfatório e não serão exibidos neste trabalho. Acredita-se que a dificuldade de ajustar os picos da transformada de Fourier coletada na borda K do Co deve-se à remoção do background dos espectros de XAS, visto que este problema inviabiliza a simulação para extrair informações do número de coordenação, bem como a distância média entre os primeiros vizinhos [35].

4.2 Caracterização Magnética

Com o objetivo de compreender as propriedades magnéticas das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de precursores orgânicos, foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura em um magnetômetro MPMS evercool (*Magnetic Property Measurement System*) com sensor SQUID (*Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica*). As medidas de magnetização em função da temperatura ($MvsT$) foram realizadas modo *Zero Field Cooling - Field Cooling* (ZFC-FC) sob um campo de 100 Oe numa faixa de temperatura de $2 \leq T \leq 350 \text{ K}$. Já as medidas da magnetização em função do campo magnético aplicado ($MvsH$), obtidas a temperatura ambiente, foram realizadas em um magnetômetro do tipo VSM, entretanto as medidas de ($MvsH$) obtidas em temperaturas inferiores a 300 K foram realizadas usando o magnetômetro com detecção SQUID.

A Figura 4.15 ilustra as curvas ZFC-FC para as amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com diferentes concentrações de glicerina e sacarose, todas calcinadas em 250 °C por 5 h. Verifica-se nesses resultados uma variação não sistemática na magnitude da magnetização como função da concentração precursor orgânico, este fenômeno pode está diretamente

correlacionado aos diferentes graus de homogeneidade das nanopartículas, conforme verificado através das curvas de Williamson-Hall. No entanto, os estudos reportados por

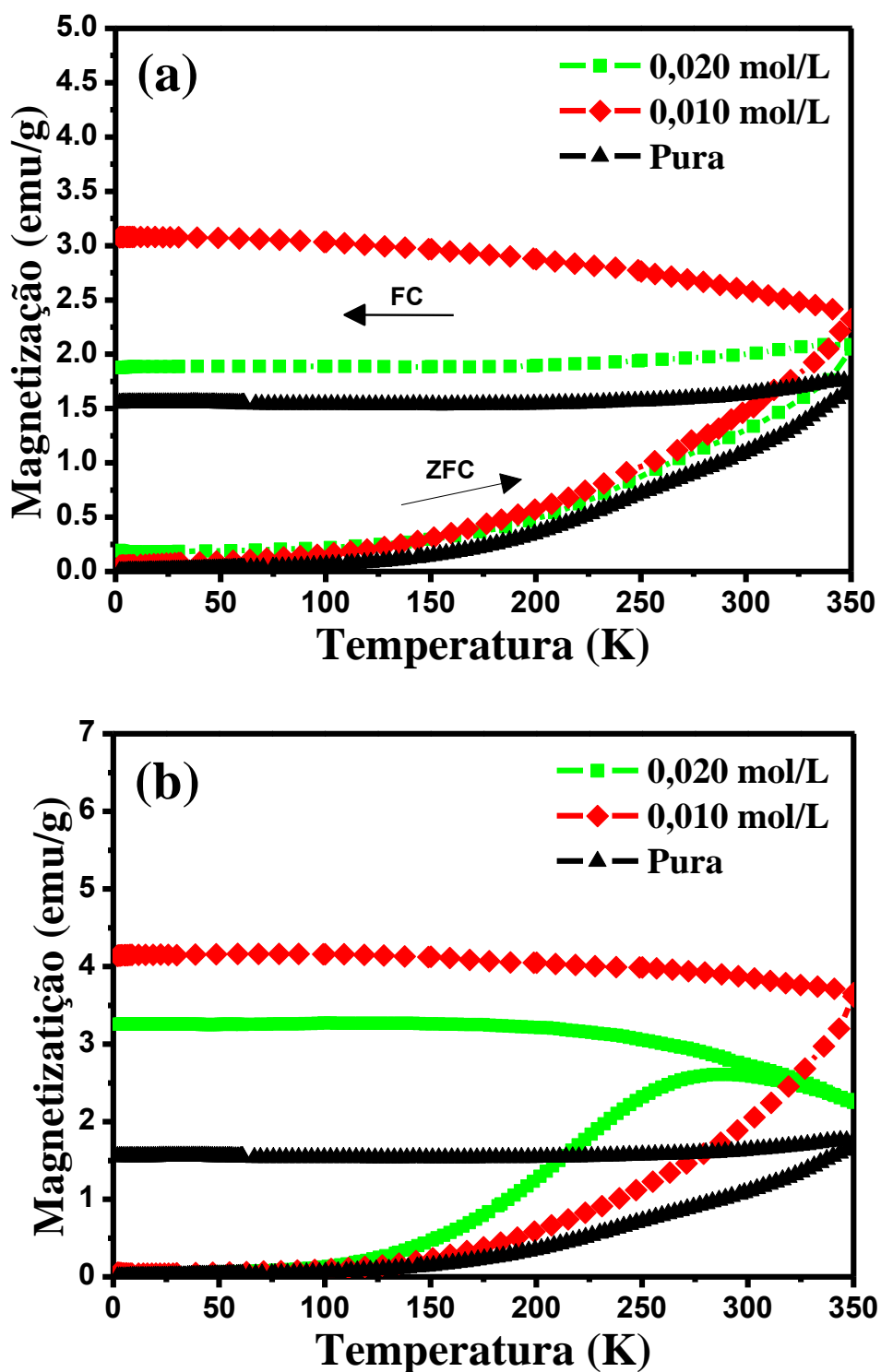


Figura 4.15: Curvas de magnetização em função da temperatura da série de amostras de CoFe_2O_4 sintetizada com diferentes concentrações de (a) glicerina e (b) sacarose. Todas as medidas foram obtidas no modo ZFC-FC usando um campo magnético externo de 100 Oe.

Mendonça e colaboradores [71], indicam que este comportamento pode estar diretamente correlacionado a possíveis erros no real valor massa amostra de CoFe_2O_4 , visto que as amostras foram sintetizadas na presença de precursores orgânicos e o processo de calcinação dessas amostras a $250\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h não eliminou por completo os precursores orgânicos utilizados no processo de síntese, favorecendo assim a formação de amostras compostas por nanopartículas embebidas dentro dos resíduos dos materiais orgânicos.

Além desta evidência, observa-se também na Figura 4.15a um considerado alargamento no ramo ZFC da curva de magnetização da amostra de CoFe_2O_4 pura e sintetizada com diferentes concentrações de glicerina, em contraste com o comportamento exibido pela amostra sintetizada com $0,020\text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose ilustrada na Figura 4.15b. Este alargamento no ramo ZFC da curva de magnetização em função da temperatura está diretamente relacionado à presença de uma larga distribuição de tamanho das nanopartículas, esta hipótese pode ser confirmada através das imagens de MET exibidas na Figura 4.10.

Por outro lado, nota-se também nestes resultados uma expressiva diminuição da temperatura média de bloqueio (T_B) para a amostra de CoFe_2O_4 sintetizada com $0,020\text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose em relação as demais amostras. A rápida supressão da temperatura de bloqueio desta amostra está diretamente associada à redução da interação dipolar e/ou o surgimento de nanopartículas no estado superparamagnético. Do ponto de vista da interação magnética, a hipótese da redução da interação dipolar está fundamentada num possível enfraquecimento da interação entre as nanopartículas de CoFe_2O_4 devido ao aumento da distância média entre as nanopartículas provocada pelo caráter quelante da sacarose, bem como devido a presença de possíveis íons de carbono ainda provenientes do material orgânico. Esta última explicação, de fato pode ser usada uma vez que o carbono aumenta a distância média entre ligações dos íons magnéticos, observado via estudo da transformada de Fourier, pode ter contribuído também para a diminuição da interação magnética nessa amostra.

Já a hipótese do surgimento de nanopartículas de CoFe_2O_4 no estado superparamagnético está diretamente correlacionado à redução do tamanho médio das nanopartículas proveniente da ação quelante da sacarose, conforme verificado através da técnica de DRX (ver Figura 4.4) e a imagem de MET (ver Figura 4.10b). De acordo com

Maaz e colaboradores [72], o comportamento superparamagnético em CoFe_2O_4 é observado, geralmente, em nanopartículas cujo tamanho crítico é inferior a 10 nm.

Com o intuito de obter informações sobre a função de distribuição de temperatura de bloqueio, $F(T_B)$, e consequentemente da função da distribuição de tamanho das nanopartículas de CoFe_2O_4 , está ilustrada na Figura 4.16 a derivada da diferença entre os ramos FC e ZFC da curva de magnetização em função da temperatura ($d(M_{\text{ZFC}} - M_{\text{FC}})/dT$) da amostra de CoFe_2O_4 sintetizada com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose e calcinada em 250°C por 5 h. Neste resultado observa-se que o perfil da função de distribuição de temperatura de bloqueio dessa amostra apresenta um máximo de baixa intensidade na região de baixa temperatura (2 – 75 K) e outro, mais acentuado e com aspecto assimétrico, compreendido entre a região de 75 a 325 K. Este comportamento pode estar diretamente associado da presença de uma distribuição de tamanho bimodal nas nanopartículas de CoFe_2O_4 .

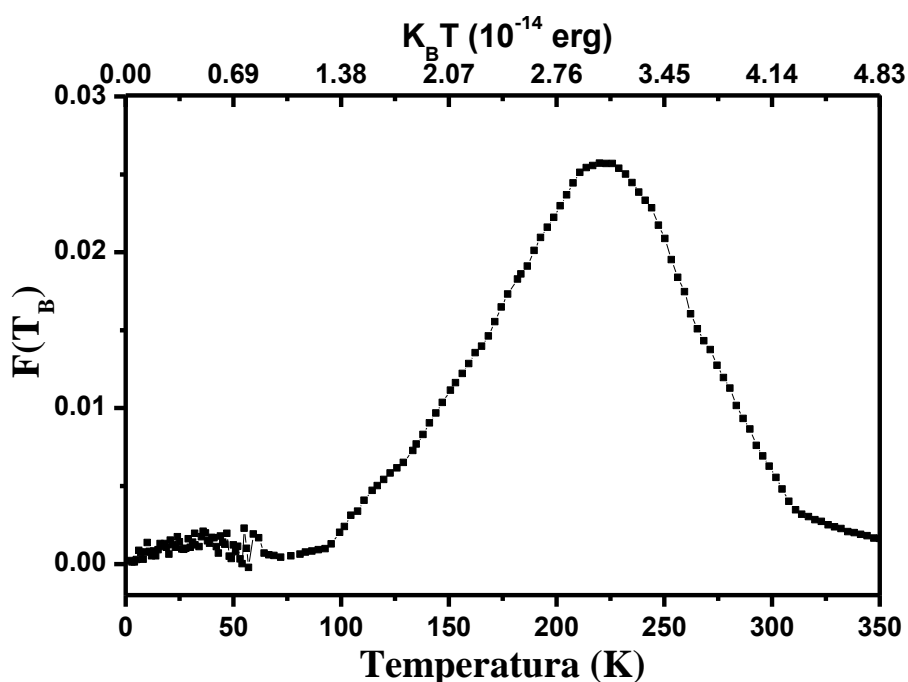


Figura 4.16: Função de distribuição da temperatura de bloqueio da amostra de CoFe_2O_4 sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose e calcinada em 250°C por 5 h.

Do ponto de vista quantitativo, observa-se nesse resultado que o valor da temperatura média de bloqueio da nanopartículas de CoFe_2O_4 sintetizada com $0,020 \text{ mol/L}$ de sacarose é aproximadamente $T_B = 219,0 \text{ K}$. Admitindo-se que essas nanopartículas possuem distribuição de tamanho unimodal e morfologia do tipo esférica com diâmetro médio de $5(1) \text{ nm}$, conforme verificado pelas técnicas de DRX e MET, estima-se que as

nanopartículas possuem constante de anisotropia efetiva aproximadamente igual a $K = 7,0 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$, que é condizente com a ordem de grandeza do valor reportado na literatura para nanopartículas de CoFe_2O_4 [20,70].

Apesar da temperatura média de bloqueio e da constante de anisotropia efetiva da amostra sintetizada com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose ainda seja considerada relativamente alta quando comparadas a outros sistemas magnéticos nanoestruturados com tamanhos iguais [73]. Sabe-se a que nanopartículas de ferrita de cobalto, em geral, apresentam temperatura média de bloqueio e constante de anisotropia efetiva alta devido à interação dipolar muito forte e/ou a formação de uma larga distribuição de tamanho no sistema.

Objetivo investigar inicialmente a influência dos precursores orgânicos nas propriedades magnéticas dependente do campo externo aplicado, foram realizadas medidas de M vs H em temperatura ambiente, usando um magnetômetro do tipo VSM, e em temperaturas inferiores a 300 K usando o magnetômetro com detecção SQUID. Na Figura 4.19 são ilustradas as medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado, obtidas em temperatura ambiente, para a série de amostra de CoFe_2O_4 pura e calcinada em diferentes temperaturas por 5 h. Em todas as amostras verifica-se um intenso e sistemático aumento do campo coercitivo, da magnetização remanente e da magnetização resultante. Este resultado já era esperado, visto que a ferrita de cobalto na forma massiva apresenta um ordenamento ferrimagnético abaixo da temperatura de Curie (T_C), aproximadamente igual a 793 K e exibe uma larga coexistência e moderada magnetização de saturação.

De acordo com Sharifi e colaboradores [74], este fenômeno deve-se a diferença de tamanho das nanopartículas, bem como as mudanças no fator de inversão associado aos sítios tetraédricos e octaédricos e consequentemente ao crescente aumento de áreas magneticamente ativas presente nas nanopartículas de CoFe_2O_4 . Além disso, nota-se também nesse resultado que a magnetização de saturação da amostra pura calcinada em 400°C é inferior ao valor reportado para a amostra de CoFe_2O_4 na forma massiva ($M_S = 80 \text{ emu/g}$). Este comportamento revela que nanopartículas da amostra de CoFe_2O_4 pura e calcinada em 400°C ainda não encontram-se completamente no estado completamente massivo.

De forma semelhante à análise magnética em função do campo aplicado realizada na série de amostra de CoFe_2O_4 pura e calcinada em diferentes temperaturas, foram realizadas também as mesmas medidas na série de amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com

diferentes concentrações de sacarose e de glicerina como mostra a Figura 4.17. Nestes resultados observa-se que as curvas de M vs H da nanopartículas de CoFe_2O_4 pura e obtidas com glicerina, ilustradas na Figura 4.20a, apresentam uma grande coercividade e magnetização remanente, indicando que tais nanopartículas ainda encontram-se em um estado bloqueado, em excelente concordância com os resultados de magnetização em função da temperatura reportado na Figura 4.15a.

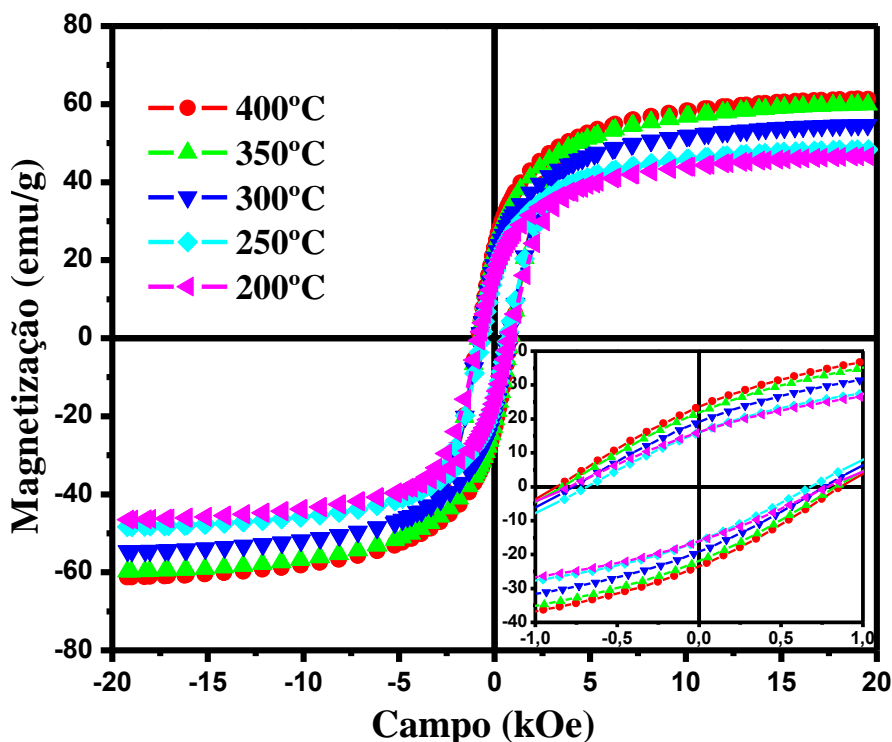


Figura 4.17: Curvas de magnetização em função do campo aplicado, obtidas a temperatura ambiente, da série de amostra de CoFe_2O_4 pura, sintetizadas em diferentes temperaturas por 5 h.

No caso particular da amostra de CoFe_2O_4 pura, verifica-se ainda que o campo coercivo observado é semelhante ao valor reportado na literatura para a CoFe_2O_4 na forma massiva, ou seja, seu valor está compreendido entre 750 a 980 Oe [72,74]. No entanto, observa-se uma redução gradativa no valor do campo coercivo, de 790 para 120 Oe, bem como no valor da magnetização de saturação com o aumento da concentração de glicerina. Alguns pesquisadores associam os efeitos da redução do valor do campo coercivo e da magnetização de saturação da CoFe_2O_4 aos efeitos gerados pela redução do tamanho, assim como a mudança no fator de inversão associado aos sítios tetraédricos e octaédricos [72,75].

No entanto, este comportamento pode também ser facilmente compreendido através da presença de pequenas nanopartículas no estado superparamagnético. A hipótese da

formação de nanopartículas no estado superparamagnético neste composto, a qual é reforçada através dos resultados de magnetização em função do campo para a série de amostras sintetizadas com sacarose, ilustrada na Figura 4.18b. Neste resultado, verifica-se

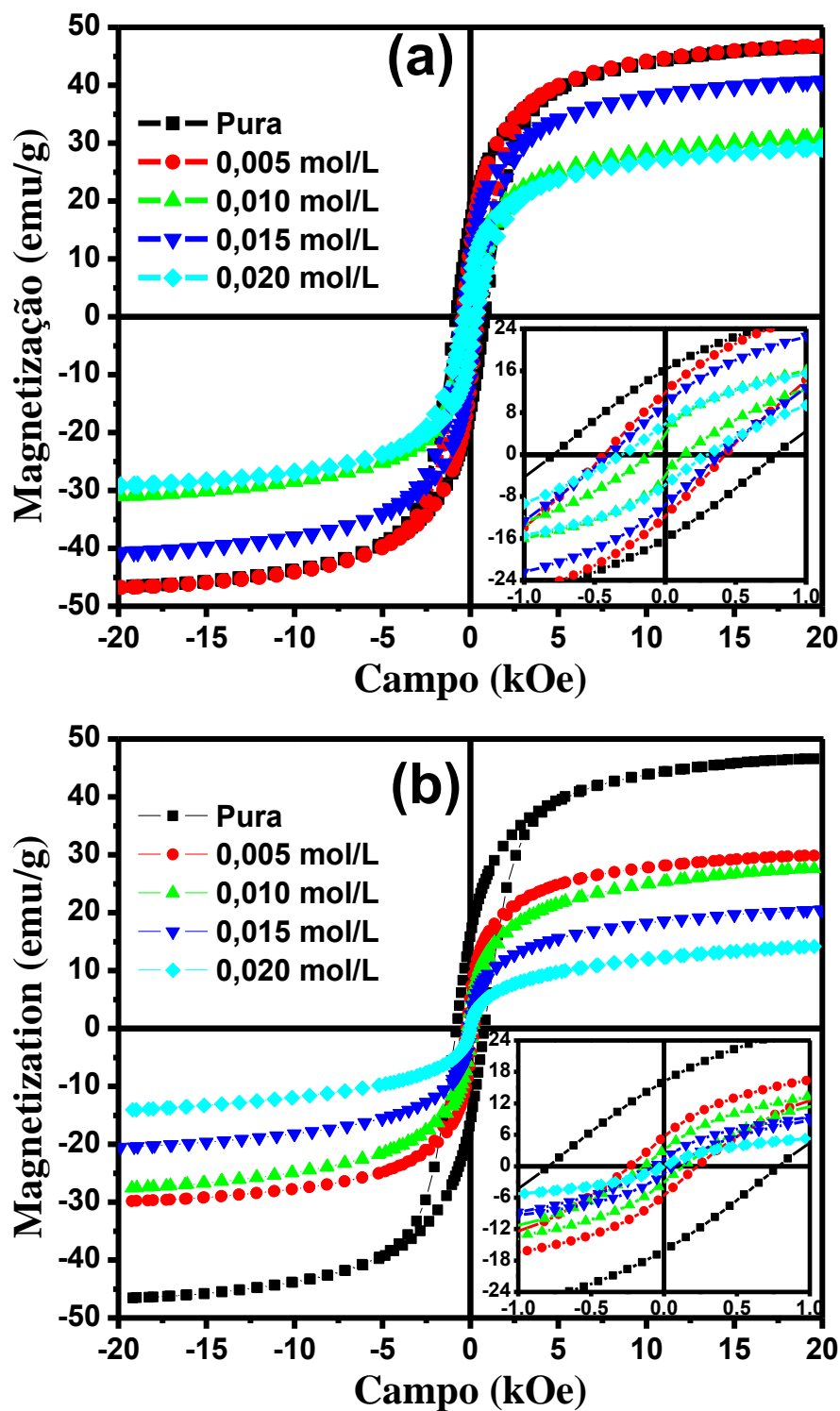


Figura 4.20: Curvas de magnetização em função do campo magnético, obtidas a temperatura ambiente, da série de amostra de CoFe_2O_4 sintetizadas com diferentes concentrações de (a) glicerina e (b) sacarose e calcinadas em 250°C por 5 h.

uma nítida e sistemática redução do valor da magnetização remanente e do campo coercivo em função da concentração da sacarose, ambos tendendo a zero para as nanopartículas sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose. Do ponto de vista gráfico, este comportamento é muito bem evidenciado também através da análise comparativa entre os perfis das curvas de M_v vs H das amostras de CoFe_2O_4 pura e sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose, detalhada na Figura 4.19.

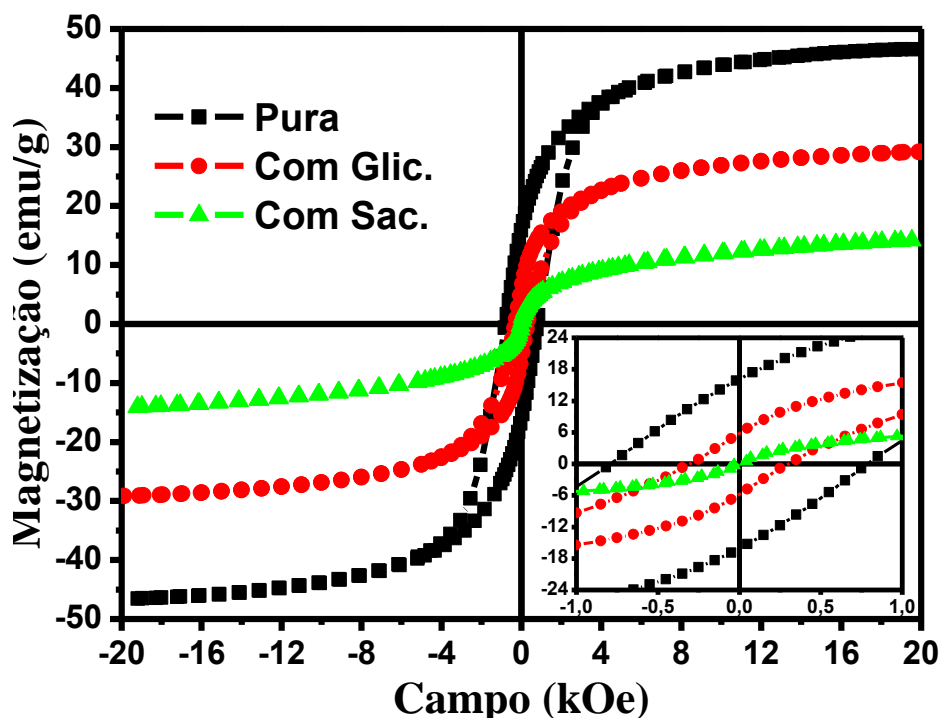


Figura 4.19: Comparação das curvas de magnetização em função do campo magnético, obtidas a temperatura ambiente, da série de amostra de CoFe_2O_4 pura e sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de glicerina e sacarose.

Embora os estudos reportados por Mazz e colaboradores [72], indiquem que o comportamento superparamagnético em nanopartículas de CoFe_2O_4 é geralmente observado em sistemas de nanopartículas que apresentam tamanho crítico, em geral, inferior a 10 nm. Observa-se que as medidas de M_v vs H das nanopartículas de CoFe_2O_4 sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de glicerina, a qual apresentou tamanho médio de 8 nm, não exibem comportamento superparamagnético, em temperatura ambiente, nas curvas de magnetização em função da temperatura e nem nas medidas em função do campo. Este comportamento revela que as nanopartículas de CoFe_2O_4 sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de glicerina apresentam uma distribuição de tamanhos relativamente grandes quando comparado a amostras sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose.

Objetivando iniciar um estudo sobre a influência do efeito térmico sobre as propriedades magnéticas em função do campo externo aplicado neste composto, foram realizadas medidas de magnetização em função do campo em diferentes temperaturas apenas nas amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de precursores orgânicos. As curvas de magnetização em função campo, obtidas em diferentes temperaturas, para a amostra de CoFe_2O_4 sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose e glicerina estão ilustradas na Figura 4.20.

Verifica-se nesses resultados um significativo aumento do valor da magnetização remanente e do campo coercivo em função da diminuição da temperatura, do ponto de vista energético este fenômeno está diretamente relacionado à diminuição dos efeitos térmicos no sistema e, por conseguinte, a maior facilidade em alinhar os momentos magnéticos do composto na direção do campo magnético externo. Além disso, verifica-se também na Figura 4.20a que a curva de M_v vs H obtida em 2 K não satura com um campo aplicado de 50 kOe. Outro fato interessante nesse resultado é a presença de um leve estrangulamento na região de baixo campo, em contraste com o intenso estrangulamento apresentado na amostra sintetizada com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de glicerina, reportado na Figura 4.20b.

Um comportamento similar a este também foi observado nas curvas de M_v vs H de nanocristais de FePt@SiO_2 reportado por Lee e colaboradores [75]. De acordo com estudos de Lee et al., o surgimento deste comportamento está diretamente correlacionada a interação dipolar magnética entre as nanopartículas, para Lee esta hipótese de interação dipolar magnética fica muito bem evidenciada quando a espessura da camada de sílica (SiO_2) é modificada e a intensidade do estrangulamento é alterada. Além disso, os estudos Punnoose e colaboradores [76], revelam que o surgimento deste comportamento nas curvas de M_v vs H das nanopartículas de FeOOH também pode ser explicado através da interação dipolar. Do ponto de vista físico, ambos os autores acreditam que o surgimento desta anomalia na região de mais baixo campo das curvas de M_v vs H , deve-se a reorientação dos momentos magnéticos das nanopartículas devido a interação dipolar magnética entre as nanopartículas.

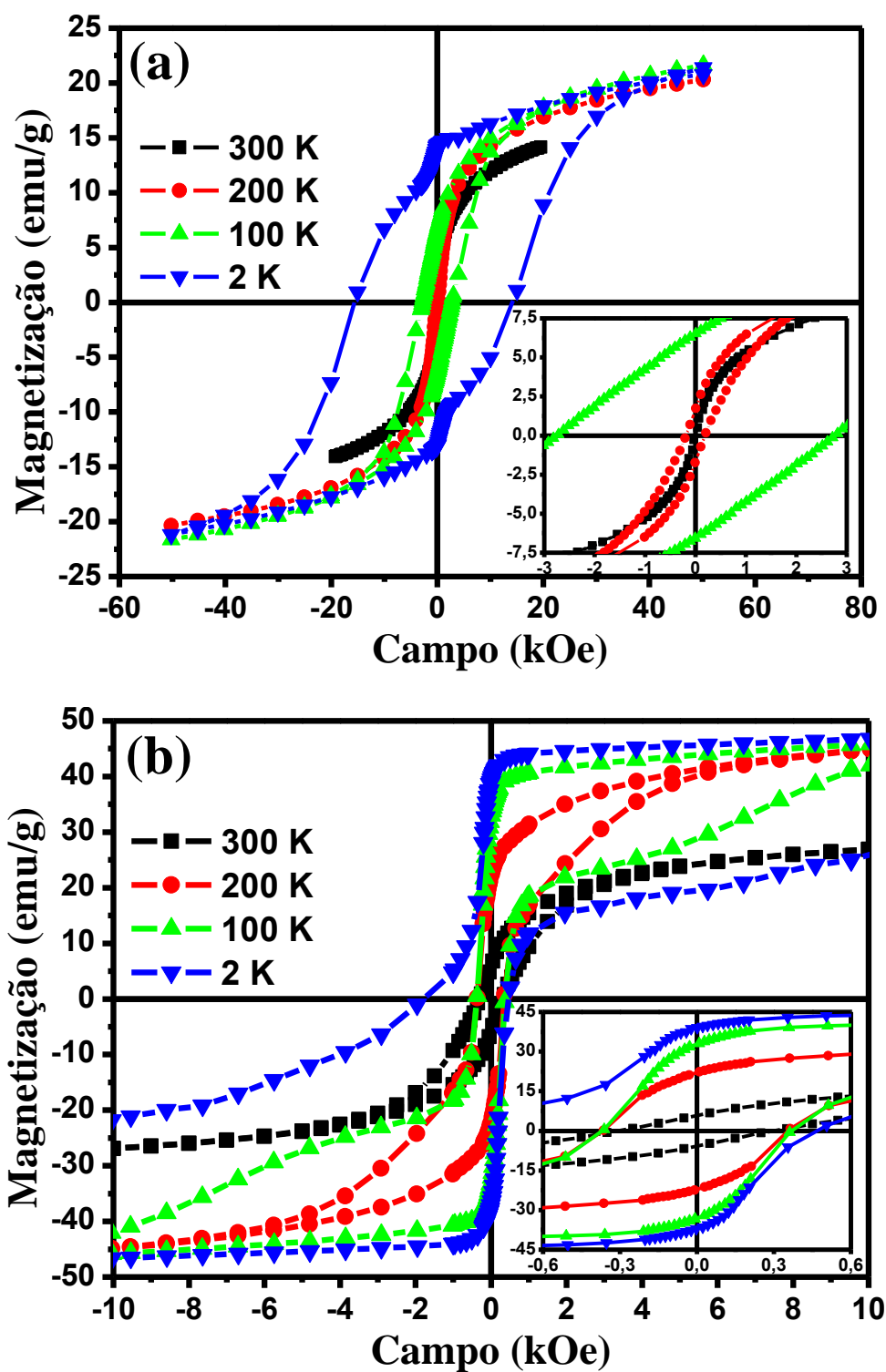


Figura 4.20: Curvas de magnetização em função do campo magnético, obtidas em diferentes temperaturas, da amostra de CoFe_2O_4 sintetizadas com 0,020 mol.L⁻¹ de (a) sacarose e (b) glicerina, todas calcinada em 250°C por 5 h.

Entretanto, Tejada e colaboradores [77] alega que o estrangulamento presente na curva de MvsH da nanopartículas de CoFe_2O_4 estudada por ele está associada ao

movimento de rotação das nanopartículas e não a interação dipolar. No entanto, para He e colaboradores [78] a evidência do fenômeno de rotação das nanopartículas reportada por Tejada, pode ser, em vez disso, um comportamento aparente resultante da exclusão da interação dipolar magnética entre as nanopartículas CoFe_2O_4 . De acordo com Xu e colaboradores [79], este fenômeno pode também está diretamente correlacionado a anisotropia magnetocristalina presentes nas nanopartículas de CoFe_2O_4 , visto que este fenômeno representam um dos principais fatores que determina o comportamento magnético destes compostos. Para Xu uma das formas de avaliar este fenômeno é realizar um estudo qualitativo da influência térmica sobre a razão $R = M_r/M_s$ (definida como a razão entre magnetização remanente (M_r) e a magnetização saturação (M_s)).

Com o objetivo de verificar o tipo de anisotropia magnetocristalina presentes nas nanopartículas de CoFe_2O_4 sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de precursores orgânicos e calcinadas em 250°C por 5 h foi ilustrado na Figura 4.21a a variação térmica da razão $R = M_r/M_s$. A análise destes resultados revelam um rápido decréscimo nos valores de R associada às nanopartículas sintetizadas com sacarose, em contraste com um lento decréscimo de R apresentado nas nanopartículas de CoFe_2O_4 sintetizadas com glicerina. Do ponto de teórico, este último comportamento pode está associado a uma possível existência de nanopartículas de CoFe_2O_4 com anisotropia magnetocristalina cúbica, visto que o estudo teórico reportado por García-Otero e colaboradores [80] reportaram um valor de $R = 0,831$ ($K > 0$) para nanopartículas com anisotropia magnetocristalina cúbica. Em contraste com os estudos teóricos sobre os valores R reportados por Stoner-Wohlfarth [56], o qual obteve $R = 0,5$ para o ensemble de nanopartículas não interagentes e com anisotropia magnetocristalina uniaxial.

A análise comparativa entre os trabalhos teóricos reportados por Stoner-Wohlfarth [56], García-Otero [80] e os valores da razão R da amostra de CoFe_2O_4 sintetizada com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose, revela que o comportamento magnético dessas nanopartículas são mais consistente com o modelo teórico de anisotropia magnetocristalina uniaxial para temperaturas superiores a 30 K. Do ponto de vista físico, a diferença anisotrópica entre essas amostras podem está diretamente correlacionadas à diminuição do tamanho do cristalito e consequentemente a maior contribuição da superfície, conforme reportado por [79,81].

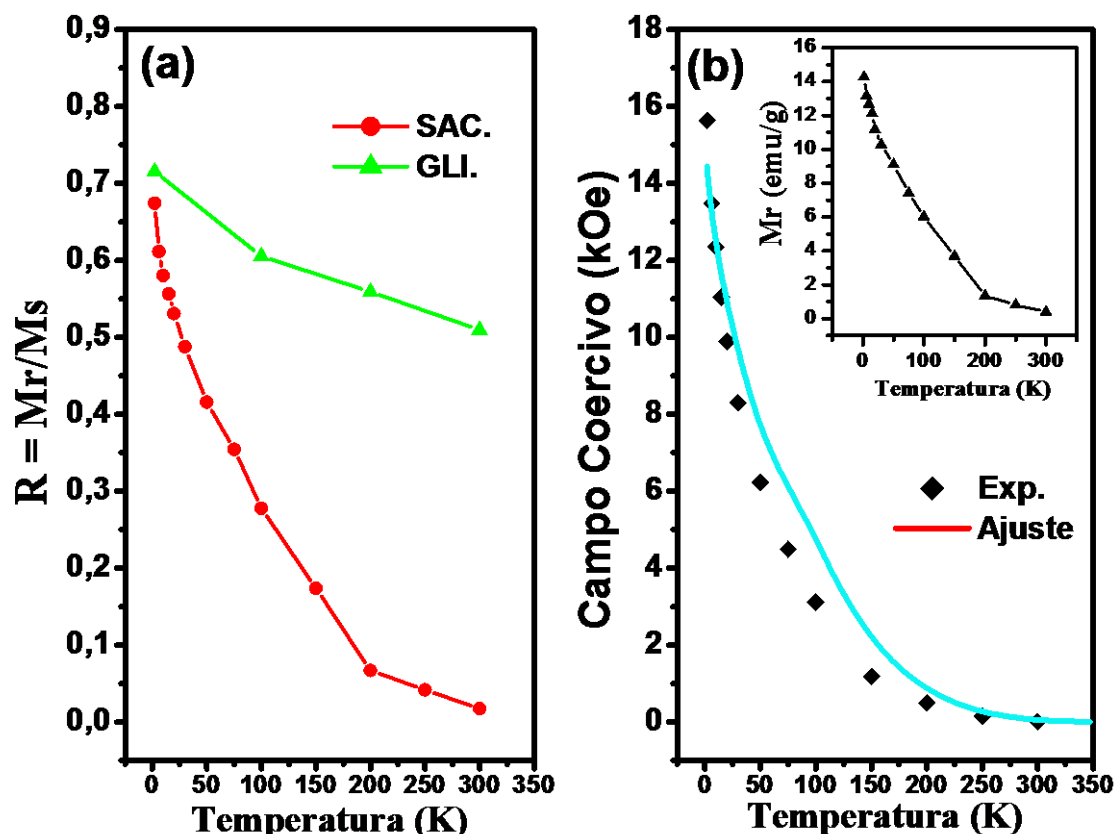


Figura 4.21: variação térmica da (a) razão $R = M_r/M_s$ e (b) campo coercivo para as amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de precursor orgânico e calcinadas em 250°C por 5 h.

A hipótese da existência de anisotropia magnetocristalina uniaxial nas amostras sintetizadas com sacarose pode ser evidenciada também através do decréscimo monotônico e suave dos valores experimentais do campo coercivo em função da temperatura, que estão ilustrados na Figura 4.21b. Como o comportamento magnético deste sistema é típico de nanopartículas no estado superparamagnético utilizou-se do modelo teórico reportado por Nunes e colaboradores [82] para determinar o perfil teórico (linha sólida) do campo coercivo em função da temperatura, conforme pode ser visualizado na Figura 4.21b. Além disso, nota-se que o perfil teórico do campo coercivo em função da temperatura não ajustou aos dados experimentais. Do ponto de vista físico, a diferença observada entre os resultados, experimentais e teóricos, pode realmente estar associada exclusivamente à existência de interação dipolar magnética nas amostras.

Objetivando elucidar o real motivo do estrangulamento na região de mais baixo campo das curvas de $M_v s H$ das nanopartículas CoFe_2O_4 sintetizada com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de

sacarose e $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de glicerina as amostra foram submetidas a um processo de diluição em uma matriz não magnética.

4.2.1 Amostras de CoFe_2O_4 diluição em parafina

O processo de diluição da nanopartículas numa matriz não magnética foi realizado utilizando 5 mg de amostra CoFe_2O_4 para 100 mg de parafina. Todo o processo de diluição foi realizado num banho ultrassônico com aquecimento térmico de 70°C durante 90 minutos, a temperatura foi aplicada com o objetivo de liquefazer a parafina e o ultrassom foi adotado para com o intuito de obter uma boa dispersão das nanopartículas mais interagentes. Em seguida, as amostras foram submetidas a medidas de magnetização e função do campo e da temperatura.

As curvas de magnetização em função da temperatura, obtidas no modo ZFC-FC sob um campo de 100 Oe, do conjunto de amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de precursor orgânico e diluídas em parafina estão ilustradas na Figura 4.22. Observa-se nesse resultado que o perfil do ramo FC da amostra sintetizada com glicerina apresentou um aumento significativo na magnitude do momento magnético, quando comparada com a amostra preparada com sacarose. De acordo com o estudo reportado por Vargas e colaboradores [83], a mudança na curvatura do ramo FC como função da concentração de parafina geralmente está associada à redução da interação dipolar entre as nanopartículas. Do ponto de vista da interação magnética, este resultado revela que o efeito da interação dipolar nesse sistema de nanopartículas é importante abaixo de 350 K.

Por outro lado, as análises desse resultado relevam também que o processo de diluição das nanopartículas de CoFe_2O_4 sintetizada com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose não alterou significativamente o perfil de sua distribuição de tamanhos, bem como a sua temperatura de irreversibilidade. Além disso, nota-se no detalhe superior da Figura 4.22 que o perfil da função de distribuição de temperatura de bloqueio dessa amostra não apresentou um pico tão acentuado na região de baixa temperatura ($2 - 75 \text{ K}$) existente na medida da amostra sintetizada sem o processo de diluição (Figura 4.16) e, ademais, revela um aumento no valor de T_B média para aproximadamente 245,0 K, em contrate os 219,0 K visualizado na amostra sem o processo de diluição (Ver Figura 4.15).

A redução do pico na região de baixa temperatura e o aumento no valor da T_B da amostra sintetizada $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ e diluída em parafina pode está diretamente correlacionada à metodologia utilizada no processo de diluição da nanopátículas. De acordo com os estudos reportados por Kim e colaboradores [16], o desaparecimento do pico presente na região de mais baixa temperatura e o aumento da T_B média pode está diretamente correlacionada ao processo de aquecimento da água do banho ultrassônico, bem como o aquecimento da própria parafina, pois ambos os fenômenos podem ter iniciado um novo processo termodinâmico de crescimento dos menores cristalitos e consequentemente alterado a temperatura média de bloqueio deste composto.

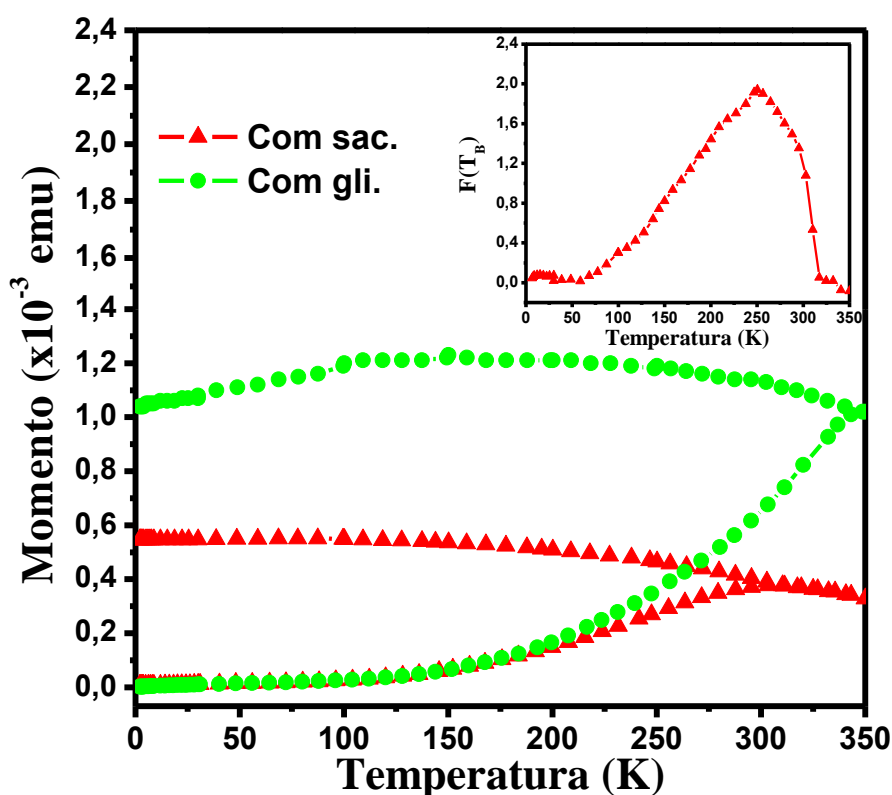


Figura 4.22: Curva de magnetização em função da temperatura da série de amostras de CoFe_2O_4 sintetizada com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de agente quelantes e diluídas em parafina. O detalhe ilustra o perfil da função de distribuição de temperatura de bloqueio da amostra sintetizada com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose diluída em parafina.

Na Figura 4.23 estão ilustradas as curvas de M_v vs H aplicado, obtidas em diferentes temperaturas, para a série de amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de agentes quelante e diluídas em parafina. Uma análise comparativa entre esses resultados e os obtidos sem parafina, que estão reportados na Figura 4.20, revelam a completa extinção

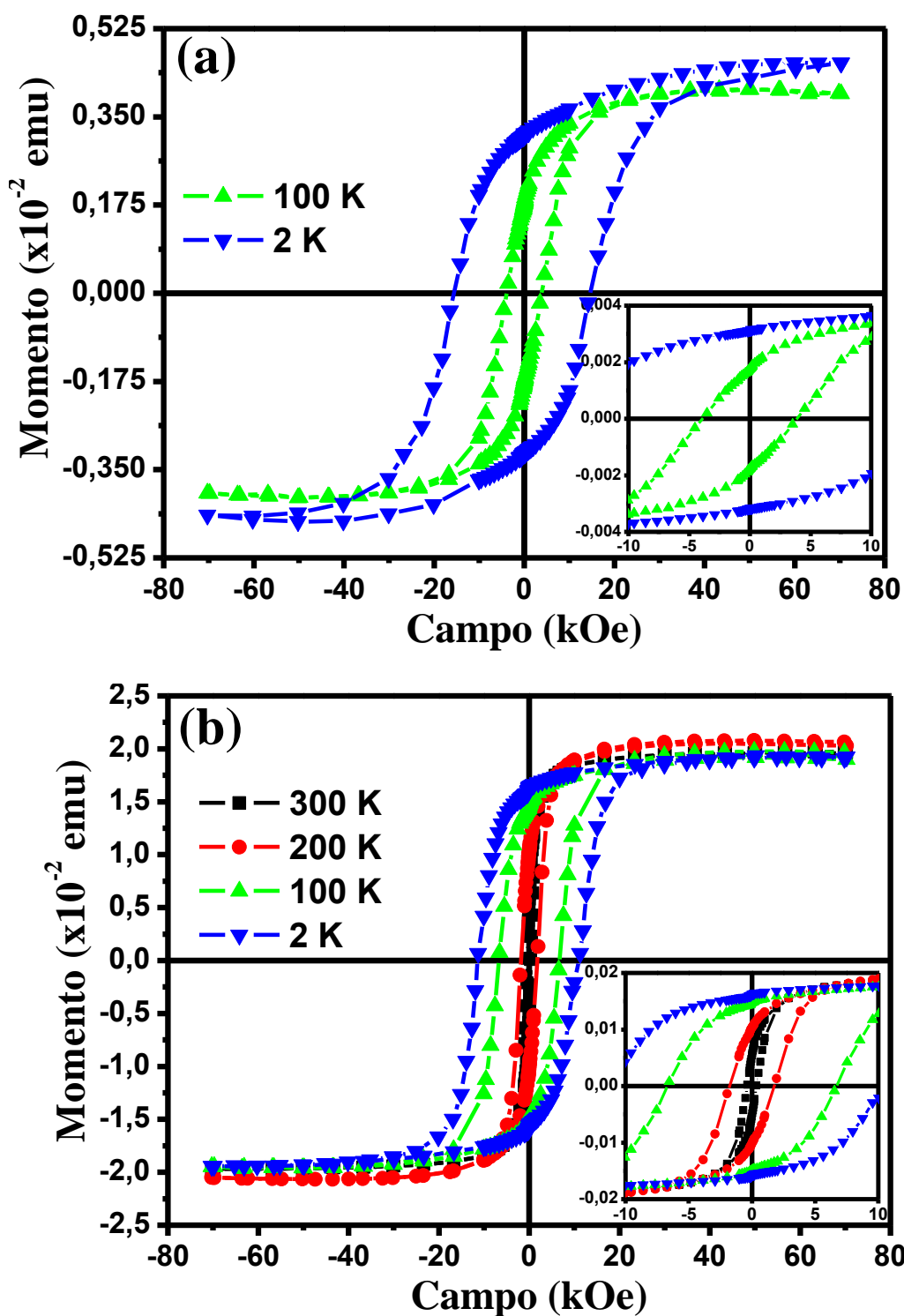


Figura 4.23: Curvas de magnetização em função do campo magnético, obtidas em diferentes temperaturas, das amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de (a) sacarose e (b) glicerina e diluídas em parafina, todas calcinada em 250°C por 5 h.

do estrangulamento presente na curva de M vs H obtida em 2 K das nanopartículas preparadas com sacarose e, ademais, mostra uma considerável redução no intenso estrangulamento presente no perfil da curva de M vs H da amostra sintetizada com glicerina,

estes resultados indicam que o processo de diluição das nanopartículas de CoFe_2O_4 provavelmente reduziu a interação dipolar magnética presente neste composto.

Do ponto de vista físico, pode-se admitir que a redução da interação magnética dipolar presente nestes compostos deve-se ao aumento da distância entre as nanopartículas de CoFe_2O_4 . No entanto, vale salientar que as medidas de magnetização em função da temperatura deste sistema, que estão ilustradas na Figura 4.21, revelaram que o processo de diluição das nanopartículas em parafina não proporcionou redução da temperatura média de bloqueio e nem uma diminuição na distribuição de tamanhos. Levando em conta que a interação dipolar influencia na temperatura de bloqueio de sistemas interagentes estes resultados de M vs H indicam que a interação dipolar magnética presente nessas nanopartículas pode não ser o principal fenômeno físico interativo presente no sistema de amostras de CoFe_2O_4 sintetizada de com precursor orgânico.

Segundo os estudos reportados por Sharma e colaboradores [84], outra metodologia eficaz para reduzir a interação dipolar em nanopartículas de CoFe_2O_4 e obter informações relevantes sobre suas propriedades é através da formação de uma estrutura do tipo núcleo-casca (*core-shell*) com o auxílio de íons não magnéticos. Dessa forma, foi iniciado o estudo de produção de nanopartículas de ferrita de cobalto com estrutura do tipo *core-shell* ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag$) usando apenas as nanopartículas sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose como partículas “sementes” e adicionado diferentes concentrações de prata para a formação da camada.

4.2.2 Amostras de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag$

As propriedades superficiais das nanopartículas de CoFe_2O_4 foram alteradas propositalmente através da adição de trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$), esta metodologia foi adotada como o objetivo de promover a ligação entre os íons da superfície da nanopartículas de CoFe_2O_4 e com os íons de Prata (Ag). O processos de cobertura das nanopartículas de CoFe_2O_4 com prata foi iniciado adicionando, em 20 mL de água destilada, 1 mol de trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$) e 150 mg de nanopartículas de CoFe_2O_4 sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ e calcinada em 250°C por 5h, em seguida as soluções foram agitadas mecanicamente por 20 min para atingir a homogeneidade. Mantendo a solução inicial sob agitações mecânicas vigorosas, foram adicionados 6 mol de glicerina e

posteriormente foi adicionado diferentes concentrações de Ag, por fim a solução a solução foi agitada por mais 40 min. Ao término dos 40 min, o gel formado foi aquecido a 60 °C até a retirada por completo do excesso de água e em seguida o gel seco resultante foi macerado e calcinado em 200 °C por 1 h. Após o processo de calcinação, o pó seco resultante foi lavado várias vezes para retirar os sais e em seguida foi aquecido novamente a 60 °C até a retirada por completo do excesso de água.

Os padrões de difração de raios X da série de amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose e recobertas com diferentes concentrações de Ag estão ilustrados na Figura A-1, localizada no apêndice A. As análises destes padrões de DRX revelam a formação de nanopartículas de ferrita de cobalto com estrutura do tipo espinélio, identificadas em um sistema cristalino cúbico, pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Além disso, observa-se na amostra preparada com 10% de Ag a presença de um pico estreito e intenso identificado como sendo proveniente da fase de Ag_2O , identificado num sistema cristalino cúbico, pertencente ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$.

Do ponto de vista magnético, verifica-se na Figura 4.24 que as curvas de magnetização em função da temperatura das amostras de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$ apresentam um perfil semelhante ao da amostra diluída em parafina, no entanto, nota-se que o perfil da função de distribuição de temperatura de bloqueio apresenta uma nítida redução no valor de T_B médio para aproximadamente 158,0 K, em contraste com os 245,0 K obtido na medida realizada na amostra diluída em parafina. Já a mudança na T_B deste composto pode está diretamente correlacionada à redução da interação dipolar entre as nanopartículas de CoFe_2O_4 devido a formação de dímeros e/ou estrutura do tipo núcleo-casca. No entanto, a ausência de medidas de microscopia eletrônica de transmissão inviabiliza o real entendimento do papel dos íons de Ag neste fenômeno. Deste modo, faz necessário obter medidas de MET para verificar realmente qual foi o tipo de estrutura formada.

Como o processo de diluição das amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com sacarose ou glicerina em uma matriz de parafina não demonstrou uma significativa redução da interação dipolar magnética e, ademais, as medidas realizadas nas nanopartículas recobertas com prata não foram suficientes para fazer uma análise sistemática do real papel dos íons de prata nesse sistema. Portanto um novo ramo de pesquisa proposto neste trabalho foi estudar a redução das interações presentes neste composto através do processo de dopagem com íons de Mg, visto que os recentes estudos reportados por Xu e

colaboradores [79], confirmam que além da interação dipolar magnética entre as nanopartículas, o estrangulamento presentes na região de mais baixo campo das curvas de M vs H das CoFe_2O_4 podem também está diretamente correlacionadas a forte anisotropia de superfície devido, principalmente, ao desemparelhamento de spin, aos efeitos de forma e da larga distribuição de tamanhos.

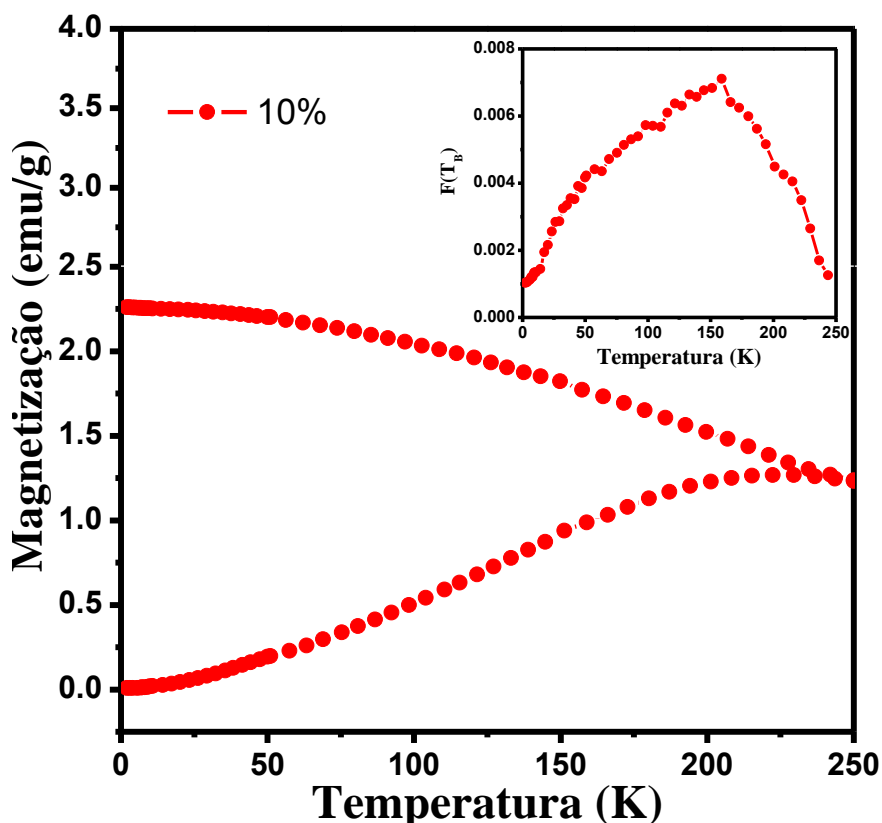


Figura 4.24: Curva de magnetização em função da temperatura da série de amostras de CoFe_2O_4 sintetizada com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de agente quelantes e recoberta com diferentes concentrações de Ag. O detalhe ilustra o perfil da função de distribuição de temperatura de bloqueio dessas amostras.

4.2.3 Amostras de CoFeO_4 dopadas com Mg

Os padrões de difração de raios X da série de amostras de $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0,1 \leq x \leq 0,5$) sintetizada $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose e calcinadas por 250°C por 5 h. estão ilustrados na Figura B-1 do anexo B. As análises destes padrões de DRX confirmam que todas as amostras de CoFe_2O_4 dopado com Mg apresentaram estrutura cristalina similar a estrutura cúbica, pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$, da CoFe_2O_4 pura.

Do ponto de vista magnético, estão ilustrados na Figura 4.25 as medidas de magnetização em função da temperatura na série de amostra de $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1 -$

0,5) sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose e calcinadas em $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 h. As análises desses resultados mostram uma nítida diminuição da magnetização em função da concentração de íons de Mg inseridos na matriz de CoFe_2O_4 , no entanto este resultado já era esperado, visto que a inserção de íons não magnético nos sítios da CoFe_2O_4 provoca uma redução da magnetização na sub-rede deste composto. Do ponto de vista matemático, porém fisicamente fundamentado, este fenômeno pode ser confirmado através da expressão para a magnetização total para uma ferrita com estrutura espinélio cúbico, $|\mathbf{M}| = |\mathbf{M}_A| - |\mathbf{M}_B|$, onde \mathbf{M}_A e \mathbf{M}_B são as magnetizações das sub-redes tetraédricas e octaédricas, respectivamente [11].

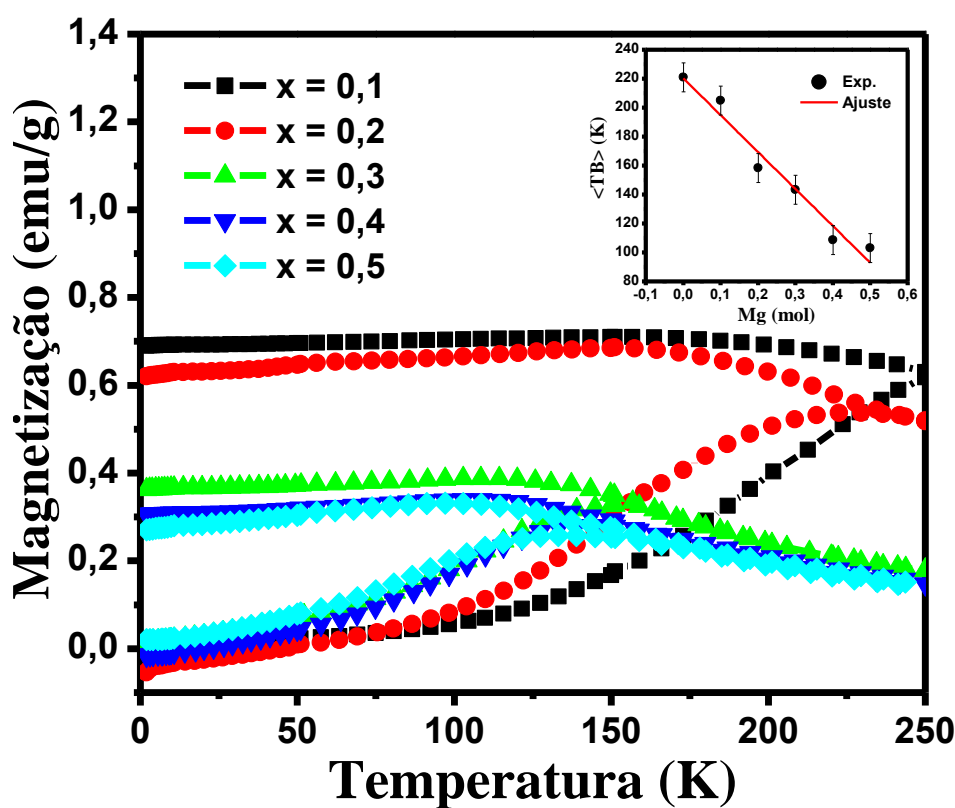


Figura 4.25: Curvas de magnetização em função da temperatura, obtidas no modo ZFC-FC sob ação de um campo magnético externo de 100 Oe, da série de amostras de $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1 - 0,5$) sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose a $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 h. O detalhe ilustra a variação da temperatura média de bloqueio como função da inserção de íons de Mg.

Além desses resultados, também é visível na Figura 4.25 uma rápida supressão da temperatura de irreversibilidade como função da concentração de íons de Mg, este comportamento indica que os momentos magnéticos das nanopartículas tornam-se mais sensíveis ao efeito de temperatura devido, principalmente, ao tamanho reduzido das nanopartículas. Está hipótese também pode ser confirmada através da evolução da

temperatura média de bloqueio como função da inserção de íons de Mg, ilustrada no detalhe da Figura 4.25. Uma análise comparativa entre estes resultados e os reportados por Júnior e colaboradores [85], revela que as amostras sintetizadas neste trabalho apresentaram uma redução da T_B mais rápida do que a do sistema produzido por hidrólise forçada. Esta afirmativa é muito bem evidenciada, por exemplo, na medida de ZFC-FC da amostra de CoFe_2O_4 dopada com 50% de Mg, que apresentou uma temperatura média de bloqueio aproximadamente igual a 103 K em contraste com os 146 K reportado para a amostra de CoFe_2O_4 sintetizada pelo o método de hidrólise forçada quando dopada com 60% de Mg e calcinada em 100 °C por 12 h em atmosfera ambiente [82].

As curvas de magnetização em função do campo magnético, obtidos em 2 K, para a série de amostra de $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 10, 30$ e 50%) sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose estão ilustradas na Figura 4.26. As análises destes resultados também revelam uma nítida e sistemática redução na intensidade da magnetização como função da inserção dos íons de Mg inseridos na matriz ferrimagnética do CoFe_2O_4 , em conformidade com as medidas de magnetização em função da temperatura obtidas no modo ZFC-FC, que estão reportadas na Figura 4.25. Do ponto de vista físico, a nítida diminuição da magnetização em função da concentração de íons de Mg também pode está diretamente correlacionada a diferença entre as magnetizações das sub-redes A e B, devido a substituição dos íons de Co^{+2} pelo íons de Mg^{+2} [11].

Além disso, nota-se também que todas as curvas de M vs H apresentam o crescente estrangulamento na região de mais baixo campo como função da inserção dos íons de Mg e uma variação simétrica nos valores da coercividade e da magnetização remanente. Embora alguns pesquisadores expliquem o estrangulamento na região de mais baixo campo da curva de M vs H como sendo proveniente exclusivamente da interação magnética dipolar entre as nanopartículas [75], os resultados apresentados na Figura 4.26 indicam que a interação magnética dipolar não é a penas único processo físico responsável pela formação deste fenômeno, pois o processo de dopagem reduziu significativamente a temperatura média de bloqueio e conseqüentemente a interação dipolar existente, porém ainda nota-se a presença do estrangulamento nas curvas de M vs H dessas amostras (Ver Figura 4.26).

Objetivando complementar o estudo das propriedades magnéticas dependente do campo aplicado para a série de amostra de $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$), foi obtido também curvas de M vs H em temperatura ambiente de todas as amostras e os resultados estão

exibidos na Figura 4.27. De forma similar as medidas obtidas em 2 K, as análises destes resultados também revelam uma nítida e sistemática redução na intensidade da magnetização como função da concentração de íons de Mg na matriz ferrimagnética do CoFe_2O_4 . A ausência de magnetização remanente, campo coercivo nulo nesta série de amostra e um perfil não linear presente na região de mais alto campo revelam a existência de um comportamento superparamagnético em temperatura ambiente nestas amostras.

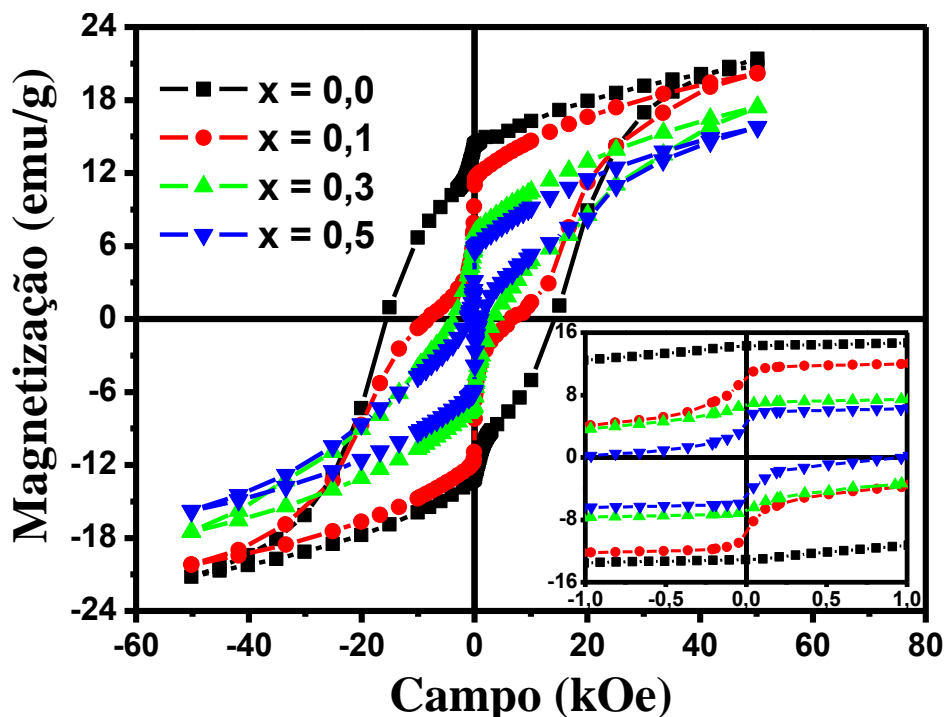


Figura 4.26: Curvas de magnetização em função do campo magnético, obtidas em 2 K, da série de amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose e dopadas com diferentes concentrações de Mg, todas calcinada em 250°C por 5 h.

Por outro lado, nota-se também no detalhe da Figura 4.27 que as curvas de M vs H das amostras dopadas com elevadas concentrações de Mg, apresentam um comportamento aproximadamente linear na região de mais alto campo, característico de materiais paramagnéticos. O comportamento aproximadamente linear na região de mais baixo campo pode estar correlacionada ao aumento da fase paramagnética neste composto. Do ponto de vista físico, este fenômeno pode estar correlacionado a elevada aleatoriedade dos momentos magnéticos das nanopartículas, pois as temperaturas de bloqueio destas nanopartículas são bem inferiores à temperatura ambiente, e a formação de um fraco ordenamento ferrimagnético proveniente do processo de dopagem.

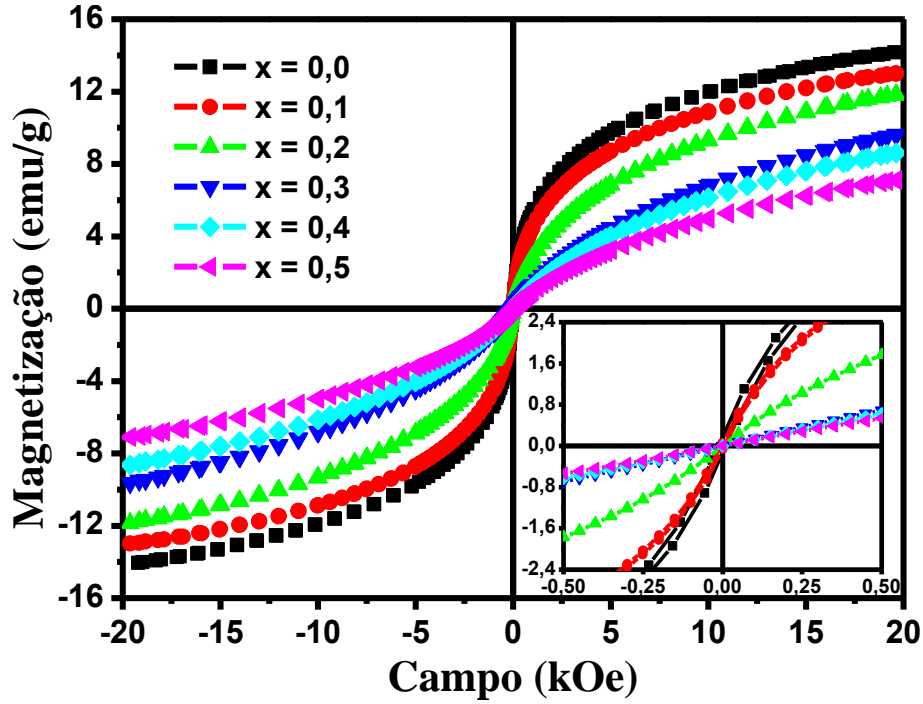


Figura 4.27: Curvas de magnetização em função do campo magnético, obtidas em temperatura ambiente, da série de amostras de $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$) sintetizada com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose e calcinada em 250°C por 5 h.

A hipótese de aumento da fase paramagnética nestas nanopartículas podem ser evidências quantitativamente através do ajuste teórico das curvas de M vs H usando a equação de Langevin associada a uma função de distribuição de tamanho, conforme representada pela equação (2.78). De acordo com os estudos reportados por Chen et al. [86] e Mendonça et al. [71], as curvas de M vs H , em princípio, podem ser interpretadas como sendo provenientes de nanopartículas com estrutura magnética do tipo núcleo-casca, onde o núcleo possui comportamento superparamagnético e a superfície apresenta comportamento paramagnético. De acordo com esses trabalhos, se todas as partículas possuírem a mesma suscetibilidade paramagnética (χ_{pm}) e magnetização espontânea (M_S) igual ao valor médio da magnetização de saturação de um ensemble de partículas superparamagnéticas, porém sempre menor que M_S de uma partícula massiva, logo a magnetização do sistema pode ser representada por:

$$M(H; T) = \int_0^\infty p(V; V_0; \sigma) [M_S \mathcal{L}(a) + \chi_{pm} H] dV \quad (4.1)$$

onde $a = \mu H / K_B T$ (onde $\mu = \mu_0 M_S V$).

Os ajustes das curvas de magnetização em função do campo da série de amostra de $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,50$) foram realizados utilizando uma rotina implementada a partir do trabalho reportado por Zucolotto e colaboradores [87] e as representação gráficas dos ajuste estão ilustrados na Figura 4.28. Observa-se que todas as curvas apresentam boa concordância com os dados experimentais e valores para o diâmetro médio (D_0), desvio padrão (σ), magnetização de saturação (M_S) e suscetibilidade magnética paramagnética (χ_{pm}) foram obtidos a partir dos melhores ajustes das curvas usando de $MvsH$ usando o modelo de partículas uniforme, com uma função distribuição de tamanho do tipo log-normal e nanopartículas com morfologia do tipo esférica ($V = \pi D_0^3/6$).

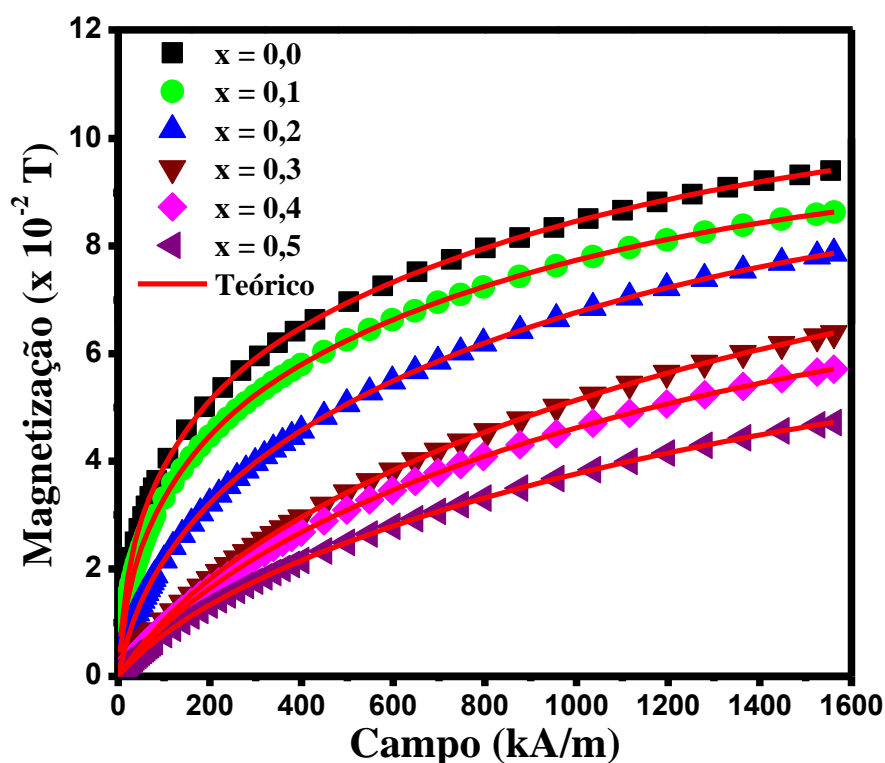


Figura 4.28: Ajustes das curvas de magnetização versus campo aplicado em $T = 300$ K para a série de amostras de $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$) sintetizada com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose e calcinada em 250°C por 5 h.

Todos os valores obtidos nos ajuste das curvas de $MvsH$ da série de amostra $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,50$) estão representados na Tabela V. As análises desses resultados revelam que os diâmetros médios (D_0) obtidos através do modelo magnético são levemente maiores do que os obtida via a técnica de DRX via a Equação de Scherrer e microscopia de transmissão eletrônica (para o caso partículas da amostra pura). A redução

dos valores de sigma em função da concentração do dopante indica uma redução da distribuição de tamanho das nanopartículas de CoFe_2O_4 , estão em conformidade com as medidas de magnetização em função da temperatura exibidos na Figura 4.25.

Tabela V: Dados obtidos no ajuste das curvas de MvsH da série de amostras de $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$).

| Concentração (%) | Tamanho (nm) | | σ | M_S (T) | χ_{pm} ($\times 10^{-8}$) |
|---------------------|--------------|-------|----------|--------------|-------------------------------------|
| | DRX | D_0 | | | |
| 00 | 5 | 8 | 1,8 | 0,088 | 0,3 |
| 10 | 5 | 6 | 1,6 | 0,082 | 0,7 |
| 20 | 4 | 6 | 1,3 | 0,073 | 1,1 |
| 30 | 3 | 5 | 1,2 | 0,074 | 1,1 |
| 40 | 3 | 5 | 1,1 | 0,056 | 1,2 |
| 50 | 2 | 3 | 1,1 | 0,044 | 1,2 |

Além disso, verifica-se também um suave aumento da susceptibilidade paramagnética como função da concentração da concentração de íons de Mg^{+2} na matriz ferrimagnética de CoFe_2O_4 , este fenômeno pode ser o responsável pelo comportamento linear apresentado na região de mais baixo campo bem evidenciada no detalhe da Figura 4.27.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

As análises dos padrões de DRX confirmam que todas as amostras sintetizadas na presença dos precursores orgânicos (sacarose e glicerina) apresentam fase única da CoFe_2O_4 com tamanhos da ordem de nanômetros com estrutura cristalina similar a estrutura cúbica da CoFe_2O_4 na forma massiva, pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Esses resultados também mostram que as amostras obtidas com sacarose e glicerina apresentaram uma considerável redução no valor do tamanho médio de cristalito. De acordo com os cálculos de tamanho de cristalitos esses valores variam de 14(2) na amostra obtida sem o precursor orgânico para 8(1) e 5(1) nm para amostras obtidas com a 0,020 mol.L⁻¹ de glicerina e sacarose, respectivamente.

Os resultados das curvas de Williamson-Hall mostram que ambos os precursores orgânicos utilizados neste trabalho, de uma forma geral, influenciaram na homogeneidade das amostras. As imagens de MET indicam que a inserção de 0,020 mol.L⁻¹ de sacarose durante o processo de síntese destes materiais proporcionam, além da redução do tamanho do cristalito, uma estreita distribuição de tamanho com morfologia aproximadamente esférica, em contraste com o aspecto aglomerado apresentado pelas nanopartículas de CoFe_2O_4 pura e sintetizadas com a 0,020 mol.L⁻¹ de glicerina. Entretanto é necessária a obtenção de novas imagens de para verificar a influência dos precursores orgânicos.

Medidas de absorção de raios X na borda K dos íons de Fe e Co revelam a presença de máximos na região da pré-borda que podem ser provenientes de íons metálicos presentes nas nanopartículas. A inserção dos precursores orgânicos no processo de síntese destas nanopartículas não modificam consideravelmente a estrutura eletrônica dos íons de

Co e Fe presentes nas amostras. No entanto, foi observado um aumento das distâncias médias entre os íons de oxigênio, bem como dos íons metálicos, a qual está correlacionada ao caráter organizacional dos precursores orgânicos, bem como a presença de possíveis íons de carbono ainda provenientes do material orgânico.

A diminuição dos parâmetros de rede da série de amostras $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0,1 \leq x \leq 0,5$) como função da concentração do Mg indica que o dopante foi substituído na matriz da CoFe_2O_4 . O rápido aumento dos parâmetros de rede na amostra dopada com 10% de Mg pode estar correlacionada a uma flutuação estatística no Refinamento Rietveld devido a não homogeneidade da amostra, bem como à eliminação nanopartículas com regiões ricas em cobalto ($\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$), no entanto, para confirmar essas hipóteses faz necessário realizar um estudo sistemático com amostras de $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com concentrações inferiores a 10%.

Do ponto de vista magnético, as medidas de magnetização em função da temperatura revelaram uma nítida mudança na temperatura de bloqueio das nanopartículas sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose, que tem sido atribuída tanto à redução do tamanho das nanopartículas como também uma redução da interação dipolar entre as nanopartículas. As medidas de magnetização no sistema de nanopartículas diluídas em parafina não apresentaram modificações nas curvas ZFC-FC, no entanto as amostras recobertas com Ag apresentaram uma redução significativa da T_B . Porém, é imprescindível a obtenção de medidas de MET para entender o real papel dos íons de Ag neste fenômeno. Já a redução das temperaturas médias de bloqueio do sistema de amostra de $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1 - 0,5$) sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose pode estar diretamente correlacionada a redução do tamanho, bem como a um possível enfraquecimento das interações magnéticas.

As medidas de magnetização em função do campo aplicado, obtidas a temperatura ambiente, indicam que o sistema de nanopartículas de CoFe_2O_4 sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose estão no estado superparamagnético, em contraste do ordenamento ferrimagnético apresentado pela amostra de CoFe_2O_4 pura. As medidas de M vs H em mais baixa temperatura nas amostras de CoFe_2O_4 sintetizada com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose e glicerina exibem considerável estrangulamento na região de baixo campo, que podem estar associados aos spins desemparelhados nas superfícies das nanopartículas.

A variação da razão $R = M_r/M_s$ (a razão entre magnetização remanente (M_r) e a magnetização saturação (M_s)) da série de amostras sintetizadas com glicerina e sacarose indicam que as nanopartículas apresentam anisotropia magneto cristalina do tipo cúbica e uniaxial, respectivamente. O ajuste do campo coercivo com função da temperatura revela que o sistema de nanopartículas de CoFe_2O_4 sintetizadas com sacarose ainda sofrem a influência de interação magnética.

As curvas de magnetização em função do campo da série de amostra de $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,50$) apresentam um comportamento superparamagnético em temperatura ambiente. O modelo de partículas uniforme mostrou-se adequando para realizar os ajustes destas curvas. Os resultados dos tamanhos que foram extraídos com o auxílio do modelo magnético se aproximam dos valores obtidos via a técnica de difração de raios X.

REFERÊNCIAS

- [1] SANTOS, L. P. S. dos. Caracterização óptica e estrutural de PbTiO_3 nanoestruturado obtido por moagem mecânica de alta energia. 2002. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Centro de Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2012.
- [2] GLEITER, H. Nanostructured Materials: State of the art and perspectives. *Nanostruct. Mater.* v. 6, p. 03-14, 1995.
- [3] SCHMID, G. Nanoparticles: from theory to application. Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
- [4] FRIED, T.; SHEMER, G.; MARKOVICH, G. Ordered Two-Dimensional Arrays of Ferrite Nanoparticles. *Adv. Mater.* v. 13, p. 1158-61, 2001.
- [5] HYEON, T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. *Chem. Commun.* v. 3, p. 927–34, 2003.
- [6] BEDANTA, S.; KLEEMANN, W., Supermagnetism. *J. Phys. D Appl. Phys.* v. 42, p. 29 -34, 2009.
- [7] SANGMANEE, S. M. Nanostructures and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) fabricated by electrospinning. *Appl. Phys. A.* v. 97, p. 167–77, 2009.
- [8] MANOVA, E. et al. Mechano-Synthesis, Characterization and Magnetic Properties of Nanoparticles of Cobalt Ferrite. *Chem. Mater.* v. 16, p. 5689-96, 2004.
- [9] LEE, J. et al. Magnetic properties of CoFe_2O_4 thin films prepared by a sol-gel method. *J. Appl. Phys.* v. 88, p. 2801-4, 1998.
- [10] FERREIRA, T. A. S. et al. Structural and morphological characterization of FeCo_2O_4 and CoFe_2O_4 spinels prepared by a coprecipitation method. *Solid State Sci.* v. 5, p. 383–392, 2003.
- [11] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. Introduction to Magnetic Materials. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 2009.

- [12] RAJENDRA, M. et al. Magnetic properties of nanocrystalline CoFe_2O_4 powders prepared at room temperature: variation with crystallite size J. Magn. Magn. Mater. v. 232, p. 71–83, 2001.
- [13] MAAZ, K. et al. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles prepared by wet chemical route. J. Magn. Magn. Mater. v. 308, p. 289–95, 2007.
- [14] CHINNASAMY, C. N. et al. Unusually high coercivity and critical single-domain size of nearly monodispersed CoFe_2O_4 nanoparticles. J. Appl. Lett. v. 83, p. 2862–2864, 2003.
- [15] DIONNE, G. F. Magnetic Oxides. New York: Springer, 2009.
- [16] KIM, Y.; Kim, D.; LEE, C. S. Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method. Phys. B. v. 337, p. 42–51, 2003.
- [17] WANG, J. et al. Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 magnetic particles prepared by co-precipitation method: Effect of mixture procedures of initial solution. J. Alloys Compd. v. 450, p. 532–539, 2008.
- [18] GYERGYEK, S.; DROFENIK, M.; MAKOVEC, D. Oleic-acid-coated CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation and hydrothermal synthesis Materials Chemistry and Physics v. 133, p. 515– 522, 2012.
- [19] BRICEÑO, S. et al. Effects of synthesis variables on the magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles. J. Magn. Magn. Mater. v. 324, p. 2926–2931, 2012.
- [20] LI, X. et al. Synthesis and Magnetic Properties of Nearly Monodisperse CoFe_2O_4 Nanoparticles through a Simple Hydrothermal. Condition Nanoscale Res. Lett. v. 5, p. 1039–44, 2010.
- [21] VESTAL, C. R. I; SONG, Q.; ZHANG, Z. J. Effects of Interparticle Interactions upon the Magnetic Properties of CoFe_2O_4 and MnFe_2O_4 Nanocrystals J. Phys. Chem. B. v. 108, p. 18222–18227, 2014.

- [22] SOUZA, E. A.; DUQUE, J. G. S.; KUBOTA, L.; MENESES, C. T. Synthesis and characterization of NiO and NiFe₂O₄ nanoparticles obtained by a sucrose-based route. *Phys. Chem. Solids*. v. 68, p. 594-599, 2007.
- [23] LIMA, R. J. S. et al. The role of chelating agents on the structural and magnetic properties of α -Fe₂O₃ nanoparticles. *J. Appl. Phys.* v. 109, p. 123905, 2011.
- [24] LIMA, R. J. S. et al. Influence of organic precursor on the structural and magnetic properties of Co₃O₄ nanoparticles. *Physica B*. v. 407, p. 3196–3198, 2012.
- [25] PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. 2. ed. New York: Editora Springer, 2009.
- [26] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*, 3. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2001.
- [27] EKTESSABI, A. *Applications of Synchrotron Radiation*. 1. ed. New York: Springer, 2007.
- [28] GUINEBRETIERE, R. *X-Ray Diffraction By Polycrystalline Materials*. Grã-Bretanha: ISTE Ltd, 2007.
- [29] CARUSO, F.; OGURI, V. *Origens Clássicas e Fundamentos Quânticos*. 1 ed. Rio de Janeiro: Editora Elsevier, 2006.
- [30] TSUJI, K.; INJUK, J.; GRIEKEN, R. V. *X-Ray Spectrometry-Recent Technological Advances*. Inglaterra: John Wiley & Sons, 2004
- [31] NIELSEN, J.; MCMORROW, D. *Elements of Modern X-ray Physics*. York: John Wiley & Sons, 2001.
- [32] RIETVELD, H. M. Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystal.* v. 22, p. 151-152, 1967.
- [33] MALMROS, G.; THOMAS, J. O. Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer. *J. App. Crystal.* v. 10, p. 7-11, 1977.
- [34] SANTOS, A. O. *Difração de raios-X de n-feixes na caracterização estrutural de monocristais sob a ação de temperatura e campo elétrico externo*. 2006. Tese (doutorado

em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2006.

[35] MENESES, C. T. Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios X. 2007. Tese (Doutorado em Física), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Fortaleza, 2007.

[36] GOBBO, L. A. Aplicação da Difração de Raios-X e Método de Rietveld no Estudo de Cimento Portland. Tese (Doutorado em Geologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

[37] CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F. P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. Nuclear Inst. Methods v. 3, p. 223-228, 1958.

[38] KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. For Polycrystalline and Amorphous Materials, 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1974.

[39] WILLIAMSON, G. K.; Hall, W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. Acta Meter, v. 1, p. 22-31, 1953.

[40] BUNKER, G. Introduction to XAFS A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. New York: Cambridge University Press, 2010.

[41] REHR, J. J.; ALBERS, R. C. Reviews of Modern. v. 72, p. 671. 2000.

[42] COEY, J. M. D. Magnetism and Magnetic Materials. New York: Cambridge University Press, 2010.

[43] MOHN, P. Magnetism in the Solid State: An Introduction. New York: Springer, 2005.

[44] JESUS, C. B. R. Efeito da Desordem Catiônica nas Propriedades Magnéticas da Ferrita de Zinco. 2012. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2012.

[45] VARGAS, J. M. Interações Magnéticas em Nanopartículas Coloidais de Fe- Óxidos de Fe. 2004. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004.

[46] GUIMARÃES, A. P. Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos. São Paulo: Edupes, 2009.

- [47] LIMA, R. J. S. Efeito de Agentes Quelantes no Processo de Crescimento de Nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 2013 Tese (Doutorado em Física) Universidade Federal de Sergipe, 2013.
- [48] BUSCHOW, K. H. J.; BOER, F. R. D. Physics of Magnetism and Magnetic Materials. New York: Kluwer, 2004.
- [49] REITZ, J. R.; MILFORD, F. J.; CHRISTY, R. W. Fundamentos da Teoria Eletromagnética. Rio de Janeiro: Campus, 1991.
- [50] ZUCOLOTTO, B. Efeito de Tratamentos Térmicos Sobre as Propriedades Magnéticas de MgFe_2O_4 em matriz de $[\text{Mg;Fe}]\text{O}$. 2012. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2012.
- [51] NUSSENZVEIG, H. M.. Curso de Física Básica. 4. ed. São Paulo: Edgar Blücher, 2002. v. 3.
- [52] BORGES, J. G. B. Estudo do Comportamento Magnético de Filmes Finos Electrodepositados que Apresentam Magnetização Perpendicular. 2007. Tese (Doutorado em Física) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007.
- [53] BØDKER, F.; MØRUP, S.; LINDEROTH, S. Surface effects in metallic iron nanoparticles Phys. Rev. Lett. v. 72, p. 282, 1994.
- [54] NUNES, W. C. Efeitos De Interação e Distribuição de Tamanhos em Sistemas Magnéticos Nanoestruturados. Tese de doutorado, 2003. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.
- [55] KITTEL, C. Theory of the Structure of Ferromagnetic Domains in Films and Small Particles Phys. Rev. v. 70, p. 965, 1946.
- [56] STONER, E. C. WOHLFARTH, E. P. Philos. Trans. R. Soc. London, v. A240, p. 599, 1948.
- [57] NÉEL, L. Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites. Annales. Geophysicae, v. 5, p. 99, 1949.
- [58] KNOBEL, M. et al. Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems J Nanosci Nanotechnol., v. 8, p. 2836-2857, 2008.

- [59] BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. *J. Appl. Phys.* v. 30, p. S120–S129, 1959.
- [60] FERREIRA, C. Caracterização por GC-MS de Glicídios Derivatização Assistida por Microondas. 2011. Universidade de Coimbra, Coimbra. 2012.
- [61] YOUNG, R. A. et al. DBWS-9411- an upgrade of DBWS*. * programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computer. *Appl. Crystallogr.* v. 28, p. 3729, 1995.
- [62] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; PAIVA-SANTOS, C. O. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS. *Appl. Cryst.* v. 33, p. 1189, 2000.
- [63] TOLENTINO, H. C. N. et al. A 2.3 to 25 keV XAS beamline at LNLS. *J. Synchrotron Rad.* v. 8, p. 1040-1046, 2001.
- [64] NEWVILLE, M. J. *Synchrotron Radiant.* v. 8, p. 322-324, 2001.
- [65] ANKUDINOV, A. L.; REHR, J. J. Relativistic Spin-dependent X-ray Absorption Theory. UW preprint, 1996.
- [66] ZABINSKY, S. I. et al. Multiple Scattering Calculations of X-ray Absorption Spectra, *Phys. Rev. B.* v. 52, p. 2995, 1995.
- [67] WANG, Z. et al. Structure and magnetic properties of CoFe_2O_4 ferrites synthesized by sol–gel and microwave calcinations. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* v. 61, p. 289–295, 2012.
- [68] YUNUS, S. M. et al. Cation distribution and crystallographic characterization of the quaternary spinel system $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. *J. of Alloys. Compd.* v. 454, p. 10-15, 2008.
- [69] YOON, S. Temperature dependence of magnetic anisotropy constant in cobalt ferrite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* v. 324, p. 2620–2624, 2012.
- [70] BLASKOV, V. et al. Magnetic properties of nanophase CoFe_2O_4 particles. *J. Magn. Magn. Mater.* v. 162, p. 331, 1996.
- [71] MENDONÇA, E. C. et al. Intrinsic Dependence of the magnetic properties of CoFe_2O_4 Nanoparticles prepared via chemical methods with addition of chelating Agents. *J. of Magn. Magn. Mater.* v. 395, p. 345-349, 2015.
- [72] MAAZ, K. et al. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles prepared by wet chemical route *J. Magn. Magn. Mater.* v. 308, p. 289, 2007.

- [73] MENESES, C. T. et al. Competing interparticle interactions and surface anisotropy in NiO nanoparticles. *J. Appl. Phys.* v. 108, p. 013909, 2010.
- [74] SHARIFI, I. et al. Magnetic and structural studies on CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation, normal micelles and reverse micelles methods. *J. of Magn. Magn. Mater.* v. 324, p. 1854–1861, 2012.
- [75] LEE, D. C. Synthesis and Magnetic Properties of Silica-Coated FePt Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B.* v.110, p. 11160-11166, 2006.
- [76] PUNNOOSE, T. P., SEEHRA, M. S., SHAH, N., HUFFMAN, G. P., Magnetic properties of ferrihydrite nanoparticles doped with Ni, Mo, and Ir. *Phys. Rev. B* v. 69, p. 054425. 2004.
- [77] TEJADA, J.; ZYSLER, R. D.; MOLINS, E; CHUDNOVSKY, E. M. Evidence for Quantization of Mechanical Rotation of Magnetic Nanoparticles. . *Rev. Lett.* v. 104, p. 027202, 2010.
- [78] HE, L., Comment on “Evidence for Quantization of Mechanical Rotation of Magnetic Nanoparticles”. *Phys. Rev. Lett.* v. 105, v. 049701, v. 2010.
- [79] XU, S. T.; MA, Q. Y.; ZHENG, G. H., DAI, X. Z. Simultaneous effects of surface spin: rarely large coercivity, high remanence magnetization and jumps in the hysteresis loops observed in CoFe_2O_4 nanoparticles *Nanoscale*, v. 7, p. 6520, 2015.
- [80] GARCÍA-OTERO, J.; PORTO, M.; RIVAS, J.; BUNDE, A.; Influence of the cubic anisotropy constants on the hysteresis loops of single-domain particles: a Monte Carlo study. *J. Appl. Phys.* v. 85: p. 2287–2292. 1999.
- [81] VÁZQUEZ-VÁZQUEZ, C. et al. Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *J Nanopart. Res.* v. 13, p. 1663–1676, 2011.
- [82] NUNES, W. C. et al. Temperature dependence of coercive field of single-domain particle systems, *Phys. Rev. B.*, v. 70, p. 014419, 2004.
- [83] VARGAS, J. M. et al. Effect of dipolar interaction observed in iron-based nanoparticles *Phys. Rev. B.* v. 72, p. 184428, 2005.
- [84] SHARMA, S. K. et al. Synthesis of $\text{Ag-CoFe}_2\text{O}_4$ dimer colloidal nanoparticles and enhancement of their magnetic response. *J. Appl. Phys.* v. 109, p. 07b530 2011.

- [85] JÚNIOR, A. F., SILVA, F. C., ZAPF, V. S. High temperature magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles prepared by forced hydrolysis method. J. Appl. Phys. v. 111, p. 07B530, 2012.
- [86] CHEN, D.-X. et al. Size determination of superparamagnetic nanoparticles from magnetization curve. J. Appl. Phys. v. 105, n. 8, p. 083924, 2009.
- [87] ZUCOLOTTI, B. et al. Reliable evaluation of magnetic properties of nanoparticle systems. J. Appl. Phys. v. 118, p. 113903, 2015.

APÊNDICE A

Padrões de DRX do Sistema de Amostra de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag$

Os padrões de difração de raios X da série de amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose e recobertas com diferentes concentrações de Prata (Ag) estão ilustrados na Figura A-1. As análises destes padrões de DRX revelam a formação de nanopartículas de ferrita de cobalto com estrutura do tipo spinélio, identificadas em um sistema cristalino cúbico, pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Além disso, observa-se na amostra preparada com 10% de Ag a presença de um pico estreito e intenso identificado como sendo proveniente da fase de Ag_2O identificado num sistema cristalino cúbico, pertencente ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$.

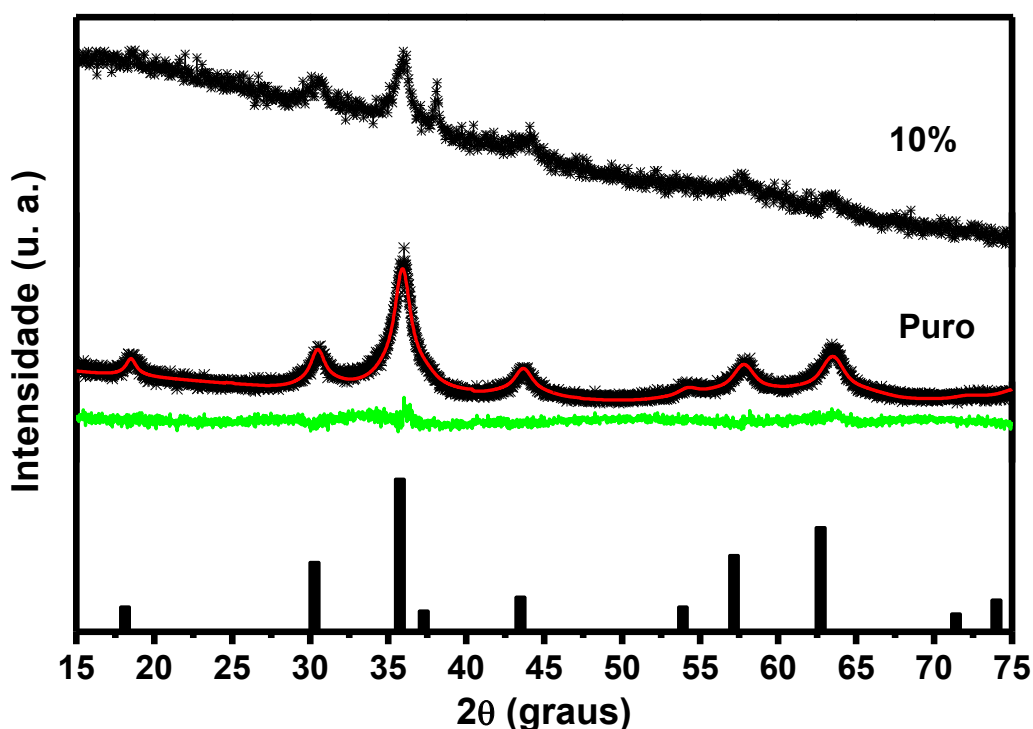


Figura A-1: Padrões de DRX da série de amostra de CoFe_2O_4 sintetizadas com $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose e recobertas com diferentes concentrações de Ag.

APÊNDICE B

Padrões de DRX do Sistema de Amostra de $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

A Figura B-1 ilustra os padrões de DRX da série de amostras de $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0,1 \leq x \leq 0,5$) sintetizada $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose e calcinadas por 250°C por 5 h. As análises destes padrões de DRX confirmam que todas as amostras de CoFe_2O_4 dopado com Mg apresentaram estrutura cristalina similar a estrutura cúbica, pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$, da CoFe_2O_4 pura.

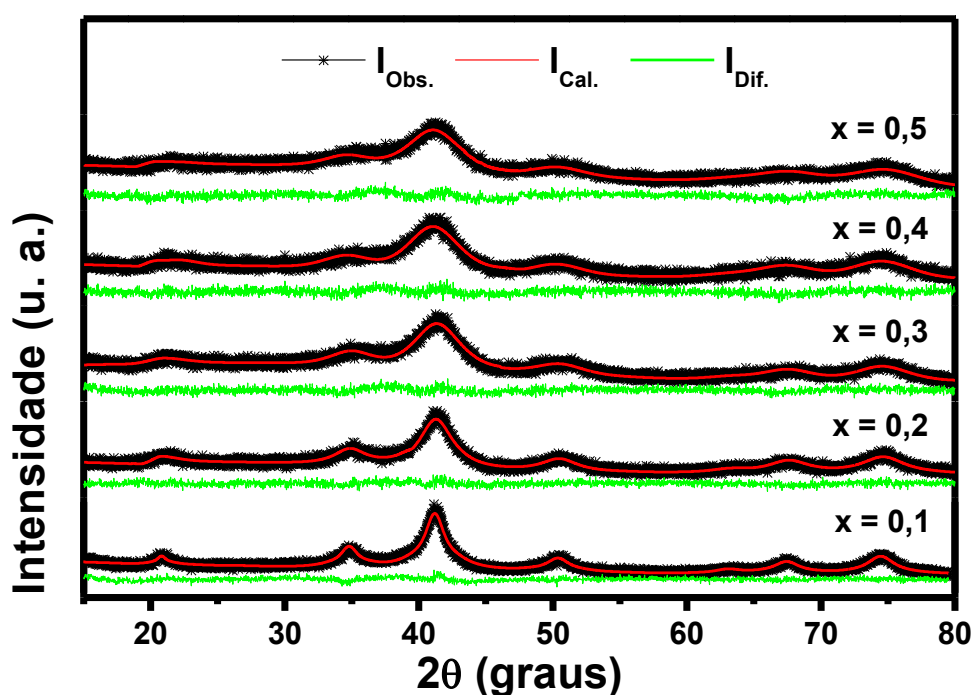


Figura B-1: Padrões de DRX da série de amostra de $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 0,5$) sintetizada $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose e calcinadas a 250°C por 5 h.

Embora as amostras dopadas com concentrações de 40 e 50% de Mg também tenham sido identificadas num sistema cristalino cúbico, verificou-se que em ambos padrões de DRX um aumento significativo da relação sinal-ruído. Este fenômeno pode está

relacionado à perda de ordenamento cristalino da matriz CoFe_2O_4 devido a inserção de íons de Mg^{+2} , bem como a formação de clusters de MgFe_2O_4 , não identificados pela técnica de DRX. Observa-se também na Figura B-1 um considerável alargamento dos picos com o aumento da concentração de Mg. Este comportamento pode estar associado a uma possível redução no tamanho médio do cristalito.

De acordo com a equação de Scherrer o tamanho médio do cristalito dessas amostras reduz de 5(1) nm para a amostra de CoFe_2O_4 sintetizada sem dopante para 2(2) nm quando dopada com 50% de Mg. Além dessas observações, nota-se também um pequeno e sistemático deslocamento dos picos para região de mais alto ângulo em função da concentração dos íons de Mg^{+2} na matriz de CoFe_2O_4 . Este comportamento pode ser explicado pela variação dos parâmetros de rede devido a diferença entre os raios iônicos dos íons de Co^{+2} e Mg^{+2} .

Publicações no período do doutorado

- [1] **PEDRA, P. P.**; SILVA FILHO, J. L.; LIMA, R. J. S.; SHARMA, S. K.; MOURA, K. O.; DUQUE, J. G. S.; MENESES, C. T. The Influence of Chelating Agent on the Structural and Magnetic Properties of CoFe_2O_4 Nanoparticles J. Nanosci. Nanotechnol. v. 16, p. 4943-4947, 2016.
- [2] LIMA, R. J. S.; **PEDRA, P. P.**; MOURA, K. O.; ALMEIDA, J. M. A.; DUQUE, J. G. S.; MENESES, C. T. Doping Effect on the Magnetic and Structural Properties in Co and $\text{Co}_{95}\text{TM}_5$ (TM = Fe, Cr and Mn) Nanoparticles. Applied Science Letters, v. 2, p. 19-22, 2016.
- [3] FABIAN, F. A.; **PEDRA, P. P.**; MOURA, K. O.; DUQUE, J. G. S.; MENESES, C.T. Reversal magnetization dependence with the Cr and Fe oxidation states in $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) perovskites. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 408, p. 94-98, 2016.
- [4] FABIAN, F. A.; **PEDRA, P. P.**; FILHO, J. L. S.; DUQUE, J. G. S.; MENESES, C. T. Synthesis and characterization of $\text{La}(\text{Cr,Fe,Mn})\text{O}_3$ nanoparticles obtained by co-precipitation method. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 379, p. 80-83, 2014.
- [5] LIMA, R. J. S.; MOURA, K. O.; **PEDRA, P. P.**; DUQUE, J. G. S.; MENESES, C.T. Influence of organic precursor on the structural and magnetic properties of Co_3O_4 nanoparticles. Physica. B, Condensed Matter, v. 407, p. 3196-3198, 2012.